

**Mestrado Integrado em Engenharia Química**

***Determinação experimental e modelação da remoção de  
 $Cd^{2+}$  e  $Hg^{2+}$  de soluções aquosas usando ETS-4***

**Tese de Mestrado**

de

**Simão Pedro Pereira Cardoso**

**Desenvolvida no âmbito da disciplina de Dissertação**

realizado no

**Departamento de Química da Universidade de Aveiro**



**Universidade de Aveiro**

**Orientadores : Prof. Doutor Carlos Manuel Silva**

**Doutora Cláudia Baptista Lopes**

**Avaliador: Prof. Doutor Miguel Loureiro**



Universidade do Porto

Faculdade de Engenharia

**FEUP**

**Departamento de Engenharia Química**

**Julho de 2010**

---



## Agradecimentos

Ao longo destes últimos quatro meses tive a oportunidade de desenvolver um trabalho numa outra Universidade. Encontrei novos desafios e obstáculos que me fizeram amadurecer no mundo da Engenharia Química. Este crescimento interior e científico não teria sido possível se não tivesse a ajuda de algumas pessoas a quem quero expressar o meu profundo agradecimento.

Aos meus orientadores da Universidade de Aveiro, Prof. Doutor Carlos Manuel Silva e Doutora Cláudia Baptista Lopes, a orientação, a ajuda e disponibilidade que sempre me prestaram na realização deste trabalho.

À Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, mais particularmente ao Prof. Doutor Miguel Madeira, e Universidade de Aveiro por me proporcionarem este intercâmbio.

Aos meus novos amigos de Aveiro, Eduardo, Patrícia, Bruno Figueiredo, Cusman, Raquel, Sandra, Cláudia, Bruno Antunes, Ana Magalhães e Rui e Professor Avelino Silva pela boa disposição, acolhimento, ajuda e principalmente pela amizade que me proporcionaram ao longo destes meses.

Aos meus amigos da Faculdade de Engenharia, pelos cinco anos maravilhosos que passei, pela ajuda, companheirismo e amizade que sempre me prestaram.

Um agradecimento especial aos meus pais e familiares pelo apoio incondicional e estímulo que me ajudaram a seguir em frente.

A todos o meu grande bem haja.

---



## Resumo

Os titanossilicatos (ETS) microporosos são materiais com reconhecida capacidade de permuta iónica e de adsorção. Neste trabalho utilizou-se o ETS-4 na remoção dos iões  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Hg}^{2+}$  de soluções aquosas, avaliando e quantificando o seu potencial como descontaminante de águas. O trabalho experimental foi complementado com uma forte componente de modelação.

Inicialmente, começou-se por uma revisão bibliográfica para se identificar e sistematizar os principais modelos e abordagens utilizados no cálculo de coeficientes de actividade e na representação de isotérmicas de sistemas binários e multicomponente. Concluiu-se que a modelação das isotérmicas de permuta iónica se divide em quatro grupos principais: lei de acção das massas (ou modelos homogéneos), modelos físicos tipo adsorção, modelos heterogéneos e expressões empíricas/semi-empíricas.

Recorrendo a dados da literatura, aplicou-se a lei de acção das massas e compararam-se diferentes métodos para determinar os parâmetros de equilíbrio, nomeadamente a sua optimização simultânea, a abordagem de Gaines e Thomas (1953) e a de Ioannidis *et al.* (2000). Quando se possuem dados de equilíbrio em toda a gama de fracções molares no sólido (i.e., de zero a um), usa-se o método de Gaines e Thomas (1953); quando tal não acontece, utilizam-se as expressões deduzidas por Ioannidis *et al.* (2000). Neste estudo comparativo, os desvios à idealidade foram estimados com os modelos de Debye-Hückel e de Pitzer, para a solução, e o modelo de Wilson para a fase sólida. Obtiveram-se genericamente muito bons resultados pelas três abordagens. Mostrou-se que a partir dos parâmetros de sistemas binários é possível estimar com sucesso o equilíbrio de sistemas ternários.

O modelo heterogéneo de Melis *et al.* (1985) foi também testado, mas forneceu piores resultados do que a lei de acção das massas. Permitiu concluir que o permutador era efectivamente heterogéneo, com 86,62% de grupos funcionais de um tipo e 11,22% de outro. A média das constantes de equilíbrio dos dois tipos de grupos funcionais caiu no intervalo de valores encontrados pelos três métodos aplicados à lei de acção das massas.

Relativamente ao trabalho experimental, mediram-se pontos de equilíbrio dos sistemas  $\text{Cd}^{2+}$ - $\text{Na}^+$ /ETS-4,  $\text{Hg}^{2+}$ - $\text{Na}^+$ /ETS-4 e  $\text{Cd}^{2+}$ - $\text{Hg}^{2+}$ - $\text{Na}^+$ /ETS-4 e duas curvas cinéticas de remoção do sistema ternário  $\text{Cd}^{2+}$ - $\text{Hg}^{2+}$ - $\text{Na}^+$ /ETS-4. As soluções eram mantidas em contacto com o ETS-4 sob agitação, a temperatura e pH fixos, retirando-se amostras para medir a concentração dos catiões em solução ao longo do tempo. O  $\text{Cd}^{2+}$  foi quantificado por espectrometria de massa com fonte indutiva de plasma e o  $\text{Hg}^{2+}$  por espectrofotometria de fluorescência atómica com vapor a frio. Os resultados permitiram concluir que o ETS-4 possui uma elevada capacidade de permuta, conseguindo-se uma taxa de remoção média acima de 90% em todas as experiências. Verificou-se ainda que o ETS-4 é mais selectivo para o  $\text{Cd}^{2+}$  do que para o  $\text{Hg}^{2+}$ . Quanto à modelação, utilizou-se a abordagem de Ioannidis *et al.* (2000) para determinar as constantes de equilíbrio e os parâmetros de Wilson, uma vez que não se possui a isotérmica em todo intervalo de fracções molares. A previsão do equilíbrio ternário  $\text{Cd}^{2+}$ - $\text{Na}^+$ - $\text{Hg}^{2+}$ /ETS-4 foi efectuada, mas não produziu bons resultados.

**Palavras Chave :** Permuta Iónica; Equilíbrio ;ETS-4; Cádmio; Mercúrio.

---



## Abstract

Titanosilicates are microporous materials with known ion exchange and adsorption properties. In this work, we studied the removal of  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Hg}^{2+}$  from aqueous solutions using ETS-4 with the goal of evaluate its potential for decontamination of effluents. Mathematical modeling with strong theoretical background was employed to describe the ion exchange experiments.

A bibliographical review was carried out in order to identify and sort the main models and methodologies employed in the calculation of activity coefficients and ion exchange isotherms of binary and multicomponent mixtures. It was observed that the models for ion exchange isotherms are divided into four main groups: mass action law (homogeneous model), physical models (i.e. adsorption), heterogeneous models, and empirical and semi-empirical correlations.

In this work, literature data was predicted using the mass action law to compare different methods to obtain and optimize equilibrium parameters, namely using the approach of Gaines and Thomas (1953) and Ioannidis *et al.* (2000). The method of Gaines and Thomas (1953) is employed when equilibrium data is available for the whole range of mass fractions in the solid phase ( $x = 0-1$ ); when insufficient data is available, the expressions of Ioannidis *et al.* (2000) should be used instead. The non-ideality was estimated using the models of Debye-Hückel and Pitzer for the aqueous phase and the model of Wilson for the solid phase. All three approaches gave good results. It was also shown that, from the parameters of the binary systems it is possible to get good estimates of equilibrium in ternary systems.

The heterogeneous model of Melis *et al.* (1985) was also tested but results were worse than the ones obtained using the mass action law. It was concluded that the ion exchange was in fact heterogeneous with 86.62% of functional groups of one type and 11.22% of the other. The average of the equilibrium constants of the two different types of functional groups was within the interval previously determined using the three approaches employed for the mass action law.

Regarding the experimental work, ion exchange equilibrium was measured for the systems  $\text{Cd}^{2+}$ - $\text{Na}^+$ /ETS-4,  $\text{Hg}^{2+}$ - $\text{Na}^+$  /ETS-4 e  $\text{Cd}^{2+}$ - $\text{Hg}^{2+}$ - $\text{Na}^+$ /ETS-4. Two ion exchange kinetics experiments were also performed for the ternary system  $\text{Cd}^{2+}$ - $\text{Hg}^{2+}$ - $\text{Na}^+$ /ETS-4. The contact of the aqueous solution with the ETS-4 was promoted under stirring at constant temperature and pH. Samples were taken during the experiment to determine the evolution of the concentration of the cations in the solution. The concentration of  $\text{Cd}^{2+}$  was determined by inductively coupled plasma mass while  $\text{Hg}^{2+}$  was measured by cold vapor atomic fluorescence spectroscopy. Results showed that the ETS-4 has high ion exchange capacity, with an average of over 90 % in all experimental runs. The titanosilicate showed higher selectivity for  $\text{Cd}^{2+}$ . The approach of Ioannidis *et al.* (2000) was used to determine the equilibrium constants and the parameters of the model of Wilson, since the isotherm did not cover the whole range of mass fractions in the solid phase. The ternary equilibrium  $\text{Cd}^{2+}$ - $\text{Na}^+$ - $\text{Hg}^{2+}$ /ETS-4, was predicted using the binary equilibrium parameters. However, the results were not quite satisfactory.

**Keywords:** Ion Exchange; Equilibrium; ETS-4; Cadmium; Mercury.

---





# Índice

<b>1</b>	<b>Motivação e Estrutura da Tese .....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Introdução.....</b>	<b>3</b>
<b>2.1</b>	<b>Mercúrio e Cádmio – propriedades e contaminação .....</b>	<b>3</b>
<b>2.2</b>	<b>Métodos de tratamento de águas contendo metais vestigiais .....</b>	<b>5</b>
2.2.1	Precipitação Química .....	5
2.2.2	Electrodialise.....	5
2.2.3	Permuta iónica.....	6
<b>2.3</b>	<b>Peneiros moleculares – zeólitos e titanossilicatos .....</b>	<b>7</b>
2.3.1	Zeólitos.....	7
2.3.2	Titanossilicatos.....	8
<b>3</b>	<b>Modelação da Permuta Iónica .....</b>	<b>11</b>
<b>3.1</b>	<b>Introdução ao equilíbrio de permuta iónica .....</b>	<b>11</b>
<b>3.2</b>	<b>Modelos de coeficientes de actividade .....</b>	<b>13</b>
3.2.1	Coeficientes de actividade na solução .....	13
3.2.2	Coeficientes de actividade no permutador .....	18
<b>3.3</b>	<b>Dissociação incompleta de iões em solução .....</b>	<b>20</b>
<b>3.4</b>	<b>Isotérmicas de Equilíbrio.....</b>	<b>21</b>
3.4.1	Lei de acção das massas .....	22
3.4.2	Modelo heterogéneo da acção das massas.....	24
<b>3.5</b>	<b>Cinética.....</b>	<b>25</b>
3.5.1	Equações de Nernst-Planck.....	26
<b>4</b>	<b>Metodologia experimental .....</b>	<b>29</b>
<b>4.1</b>	<b>Reagentes e soluções padrão de <math>\text{Hg}^{2+}</math> e <math>\text{Cd}^{2+}</math> .....</b>	<b>29</b>
<b>4.2</b>	<b>Lavagem do material .....</b>	<b>30</b>
<b>4.3</b>	<b>Procedimento experimental.....</b>	<b>30</b>
<b>4.4</b>	<b>Análise de mercúrio e cádmio .....</b>	<b>31</b>

<b>5</b>	<b>Resultados .....</b>	<b>35</b>
<b>5.1</b>	<b>Modelação de dados da literatura.....</b>	<b>35</b>
<b>5.2</b>	<b>Resultados experimentais e sua modelação .....</b>	<b>40</b>
5.2.1	Equilíbrio binário e ternário .....	40
5.2.2	Curvas cinéticas de remoção .....	42
<b>6</b>	<b>Conclusões.....</b>	<b>45</b>
<b>7</b>	<b>Avaliação do trabalho realizado .....</b>	<b>47</b>
<b>Anexo 1</b>	<b>– Equação de Gaines e Thomas.....</b>	<b>53</b>
<b>Anexo 2</b>	<b>– Equação de Ioannidis <i>et al.</i> ....</b>	<b>55</b>
<b>Anexo 3</b>	<b>– CVA-FS .....</b>	<b>59</b>
<b>Anexo 4</b>	<b>– Programa Matlab .....</b>	<b>63</b>

## Lista de Figuras

- Figura 1** - Esquema de permuta iónica entre os contra-íões  $A^{z_A+}$  e  $B^{z_B+}$  num permutador catiónico cujos grupos fixos negativos estão representados na matriz. Na solução mostram-se também os co-íões  $\Theta$ . ..... 7
- Figura 2** - Projecção da estrutura do ETS-4 na direcção [001]. A azul os octaedros Ti e a amarelo os tetraedros de Si (esquerda). Fotografia adquirida através de SEM do ETS-4 utilizado (direita). ..... 9
- Figura 3** – Balão volumétrico com solução de  $\text{Hg}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$ , seringa para recolha de amostras e unidade de filtração usada nas experiências. .... 31
- Figura 4** – Espectrofotómetro de fluorescência atómica com vapor a frio usado na determinação de mercúrio. .... 32
- Figura 5** - Espectrómetro de massa com fonte indutiva de plasma usado na quantificação de cádmio... 33
- Figura 6** – Isotérmicas para  $\text{K}^+\text{-Na}^+$ /clinoptilolite a 0,05 N: modelo ID (- - -); lei de acção das massas: PT+WL (—) e DH+WL (—). Dados, Pabalan e Bertetti (1999). .... 37
- Figura 7** – Isotérmicas para  $\text{K}^+\text{-Na}^+$ /clinoptilolite a 0,05 N: modelo ID (- - -): lei acção das massas com PT+WL, segundo abordagens de GT (—) e IO (—) . Dados, Pabalan e Bertetti (1999). .... 37
- Figura 8** – Resultados obtidos pelos modelos ID (- - -) e de ML (—) para o sistema  $\text{K}^+\text{-Na}^+$ /clinoptilolite a 0,05 N. Dados experimentais de Pabalan e Bertetti ((1999). .... 37
- Figura 9** – Resultados calculados para o sistema  $\text{Ca}^{2+}\text{-Na}^+$ / Clinoptilolite com a lei de acção das massas, usando as equações de PT e WL. A curva para 0,005 N foi correlacionada e as curvas para 0,05 e 0,5 N foram previstas. Dados exp. de Pabalan e Bertetti (1999). .... 38
- Figura 10** – Resultados calculados com a lei de acção das massas (PT e WL) para os sistemas  $\text{K}^+\text{-Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}\text{-Na}^+$  e  $\text{Ca}^{2+}\text{-K}^+$  0,05 N em clinoptilolite. Pontos exp. de Pabalan (1994) e Pabalan e Bertetti (1999). .... 39
- Figura 11** – Resultados calculados com a lei de acção das massas (PT e WL) para os sistemas  $\text{Ca}^{2+}\text{-Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}\text{-Na}^+$  e  $\text{Ca}^{2+}\text{-Na}^+$  0,10 N em Amberjet 1500H. Pontos exp. de (Pabalan, 1994; Pabalan e Bertetti, 1999; Vo e Shallcross, 2005a)). .... 39

<b>Figura 12</b> – Coeficientes de selectividade corrigidos calculados para o sistema $\text{Ca}^{2+}\text{-Mg}^{2+}$ 0,10 N em Amberjet 1500H. Dados de equilíbrio de (Pabalan, 1994; Pabalan e Bertetti, 1999; Vo e Shallcross, 2005a)).	40
<b>Figura 13</b> – Resultados estimados versus exp. para o sistema ternário $\text{Ca}^{2+}\text{-Mg}^{2+}\text{-Na}^{+}$ 0,10 N em Amberjet 1500H. Lei de acção das massas (PT e WL). Dados exp. de (Pabalan, 1994; Pabalan e Bertetti, 1999; Vo e Shallcross, 2005a)).	40
<b>Figura 14</b> – Resultados experimentais e calculados para o equilíbrio do sistema $\text{Cd}^{2+}\text{-Na}^{+}$ /ETS-4. Lei de acção das massas com DH e WL. (pontos a negro, esta tese; brancos, Barreira et al. (2009)).	41
<b>Figura 15</b> – Resultados experimentais e calculados para o equilíbrio do sistema $\text{Hg}^{2+}\text{-Na}^{+}$ /ETS-4. Lei de acção das massas com DH e WL.	41
<b>Figura 16</b> – Resultados estimados versus experimentais para o sistema ternário em estudo neste trabalho, $\text{Cd}^{2+}\text{-Hg}^{2+}\text{-Na}^{+}$ /ETS-4. Modelação: lei de acção das massas (DH e WL).	42
<b>Figura 17</b> – Concentração normalizada de $\text{Cd}^{2+}$ e $\text{Hg}^{2+}$ versus tempo para duas massas de ETS-4 diferentes.	43
<b>Figura 18</b> - Diferentes partes do CVAFS utilizado neste trabalho.	59
<b>Figura 19</b> - Exemplo de uma curva de calibração efectuada neste trabalho.	61

## Lista de Tabelas

<b>Tabela 1</b> – Propriedades físico-químicas do mercúrio (Jones e Atkins, 2000). .....	4
<b>Tabela 2</b> – Propriedades físico-químicas do cádmio (Jones e Atkins, 2000). .....	4
<b>Tabela 3</b> – Diferentes tipos de peneiros moleculares (Szostak, 1989). .....	7
<b>Tabela 4</b> – Características das partículas de ETS-4 (Ferreira et al., 2009). .....	9
<b>Tabela 5</b> – Reagentes/materiais usados durante a realização do trabalho experimental. ....	29
<b>Tabela 6</b> – Condições experimentais para cada experiência realizada. ....	31
<b>Tabela 7</b> – Resultados obtidos por diferentes modelos para o sistema $\text{K}^+\text{-Na}^+$ /Clinoptilolite a 0,05 N. Dados experimentais de Pabalan e Bertetti (1999). ....	36
<b>Tabela 8</b> – Principais resultados relativos ao estudo dos sistemas binários existentes em $\text{Ca}^{2+}\text{-Mg}^{2+}\text{-Na}^+$ /Amberjet 1500H e $\text{Ca}^{2+}\text{-Na}^+\text{-K}^+$ /clinoptilolite. ....	39
<b>Tabela 9</b> – Parâmetros calculados para as isotérmicas dos sistemas $\text{Ca}^{2+}\text{-Na}^+$ e $\text{Hg}^{2+}\text{-Na}^+$ com ETS-4. Lei de acção das massas com coeficientes de actividade de DH e WL. ....	42
<b>Tabela 10</b> - Condições de funcionamento do CVAFS. ....	60



## Notação e Glossário

$a_i$	Actividade da espécie iónica $i$ na solução	
$\bar{a}_i$	Actividade da espécie iónica $i$ no permutador	
$A$	Contra-ião na solução	
$\bar{A}$	Contra-ião no permutador	
$B$	Contra-ião na solução	
$\bar{B}$	Contra-ião no permutador	
$C$	Contra-ião na solução	
$\bar{C}$	Contra-ião no permutador	
$C_i$	Concentração da espécie $i$ na solução	$\text{mol m}^{-3}$
$D_i$	Coeficiente de autodifusão da espécie $i$	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
$D_{AB}$	Coeficiente de interdifusão do par A-B	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
$F$	Constante de Faraday	$\text{C mol}^{-1}$
$I$	Força iónica	molal
$J_i$	Fluxo molar difusional da espécie $i$	$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$
$K_B^A$	Constante de equilíbrio	
$K_{aB}^A$	Coeficiente de selectividade corrigido	
$K_C$	Coeficiente de selectividade	
$\bar{K}_B^A$	Constante de equilíbrio média usado no modelo de Ioannidis et al.	
$K_S^{\text{MX}}$	Constante de estabilidade de associação iónica	
$m_i$	Molalidade da espécie $i$ na solução	molal
$p_j$	Fracção de grupos funcionais do tipo $j$ nos modelos heterogéneos	
$q_i$	Concentração da espécie $i$ na partícula	$\text{mol m}^{-3}$
$q_0$	Capacidade de permuta iónica	$\text{eq m}^{-3}$
$t$	tempo	h
$T$	Temperatura absoluta	K
$y_i$	Fracção iónica da espécie $i$ no permutador	
$Y_i$	Fracção iónica equivalente da da espécie $i$	
$V_L$	Volume de solução	$\text{m}^3$
$V_s$	Volume de permutador	$\text{m}^3$
$z_i$	Valência electroquímica da espécie $i$	

### *Letras gregas*

$\alpha_B^A$	Factor de separação
$\gamma_i$	Coeficiente de actividade molal não simétrico de $i$ (solução)
$\bar{\gamma}_i$	Coeficiente de actividade racional simétrico de $i$ (permutador)
$\Lambda_{ij}$	Parâmetro de interacção de Wilson
$\phi$	Potencial eléctrico
$\Theta$	Co-ião
$\Re$	Função objectivo / Constante dos gases ideais

### *Índices*

$i, j, k$	Espécie iónica
-----------	----------------

### *Lista de Siglas*

CVAFS	Espectrometria de fluorescência atómica com vapor a frio
DH	Debye - Hückel
ETS	Engelhard TitaniumSilicate
GT	Gaines e Thomas
ICP-MS	Espectómetro de massa com fonte indutiva de plasma
ID	Ideal
IO	Ioannidis et al.
ML	Melis et al.
PT	Pitzer
WL	Wilson

### *Expoente*

Calc.	Variável calculada
Exp.	Variável obtida experimentalmente ou através da literatura



# 1 Motivação e Estrutura da Tese

As políticas ambientais são cada vez mais restritivas em relação aos poluentes tóxicos, tendo vindo a diminuir os seus limites máximos de concentração nos efluentes e emissões. Para satisfazerem esta exigência, as indústrias devem ajustar os seus processos produtivos, adoptando procedimentos que reduzam ou eliminem a geração de resíduos tóxicos. Neste âmbito, as tecnologias de tratamento desempenham um papel importante no controlo das emissões e na descontaminação de correntes.

O objectivo principal deste trabalho é o estudo teórico e experimental da permuta iónica como processo de separação privilegiado a aplicar na remoção de iões em solução, particularmente os catiões mercúrio(II) e cádmio(II) de solução aquosas usando titanossilicatos. Nesse sentido, definiram-se os objectivos detalhados seguintes:

1) Efectuar uma revisão bibliográfica aprofundada do equilíbrio e cinética de permuta iónica, de forma a identificar e sistematizar os principais modelos e abordagens existentes na literatura. Pretende-se focar especialmente o equilíbrio de permuta.

2) Calcular o equilíbrio de permuta iónica por diferentes modelos da literatura, com ênfase na previsão de isotérmicas multicomponente utilizando os parâmetros optimizados para os sistemas binários correspondentes.

3) Estudar os equilíbrios binários e ternário relativos ao sistema  $\text{Cd}^{2+}$ - $\text{Hg}^{2+}$ - $\text{Na}^+$ /ETS-4. Medir pontos experimentais das isotérmicas e modelar os resultados.

4) Obter curvas cinéticas de remoção do  $\text{Cd}^{2+}$  e do  $\text{Hg}^{2+}$  ao longo do tempo, avaliando, juntamente com os resultados anteriores, o potencial e a selectividade do ETS-4 com agente para a descontaminação de águas.

A estrutura desta tese compreende um total de sete capítulos. Este apresenta a motivação do trabalho e os objectivos principais a atingir. Seguidamente faz-se uma breve introdução à contaminação provocada pelo cádmio e mercúrio, aos principais métodos de tratamento de efluentes, onde se destaca a permuta iónica, e aos peneiros moleculares. O Capítulo 3 concentra-se essencialmente na modelação do equilíbrio de permuta iónica, embora também seja focada a cinética de transporte iónico. O Capítulo 4 encerra a metodologia experimental, seguindo-se, no Capítulo 5, a apresentação e discussão dos resultados experimentais e da modelação efectuada. Seguem-se as principais conclusões no Capítulo 6 e a avaliação global do trabalho realizado no

Capítulo 7. Para anexo remeteram-se a derivação de equações essenciais para a modelação, os fundamentos da espectrometria de fluorescência atômica com vapor a frio e os códigos dos programas desenvolvidos nesta tese em Matlab R2007a.

## 2 Introdução

Este capítulo contém uma introdução geral ao trabalho desenvolvido nesta dissertação. Começa-se por falar das propriedades e da contaminação provocada pelos metais tóxicos em estudo, o cádmio e o mercúrio, seguindo-se uma breve discussão das principais técnicas de tratamento de águas residuais com ênfase na permuta iónica. Por último faz-se uma apresentação resumida de peneiros moleculares, nomeadamente zeólitos e titanossilicatos.

### 2.1 Mercúrio e Cádmio – propriedades e contaminação

A água é um elemento essencial para a vida de qualquer organismo vivo. Porém a água potável é cada vez mais escassa sendo necessária a sua preservação e a defesa da sua qualidade. As técnicas de remoção de elementos nocivos para o organismo, tais como os metais pesados, têm sido cada vez mais estudadas, tendo em consideração as características físico-químicas desses elementos. Seguidamente apresenta-se as características do mercúrio e do cádmio, elementos de estudo deste trabalho.

**Mercúrio.** O mercúrio é um metal de transição da tabela periódica cujos compostos estão presentes tanto no solo, como na água ou ar, nas formas de mercúrio metálico, de substância inorgânica ou orgânica. As principais características e propriedades do mercúrio encontram-se na Tabela 1. Os compostos de mercúrio estão associados a graves problemas ambientais e são perigosos para a saúde humana. É considerado a terceira substância mais tóxica (ATSDR, 2010), sendo que a máxima toxicidade está relacionada com os processos de bioacumulação e bioamplificação. O nível de toxicidade humana deve-se principalmente ingestão e inalação de mercúrio elementar e metilmercúrio ( $\text{MeHg}$ ) (EPA, 2010).

Por estas razões, hoje em dia existem cada vez mais fortes políticas ambientais para controlar o consumo e as descargas de compostos contendo este elemento. Em Portugal a legislação para descargas de águas residuais tem o valor máximo permitido de  $50 \mu\text{g.L}^{-1}$  (D.L. 236/98) de mercúrio e de  $1 \mu\text{g.L}^{-1}$  para a produção de água para consumo (D.L. 236/98) (DRE, 2010).

**Cádmio.** O cádmio é um elemento químico metálico, presente na crosta terrestre em baixas concentrações,  $0,1$  a  $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$ . Apresenta-se na natureza juntamente com os metais de zinco na forma de sulfureto de cádmio ( $\text{CdS}$ ) e com o carbonato de cádmio ( $\text{CdCO}_3$ ). A actividade humana contribui para a elevada quantidade de cádmio no ambiente. Na indústria, é utilizado em

**Tabela 1** – Propriedades físico-químicas do mercúrio (Jones e Atkins, 2000).

Geral		Propriedades físicas		Propriedades atómicas	
Nome	Mercúrio	Estado físico (298 K, 1 bar)	Líquido	Estrutura cristalina	Romboédrica
Símbolo	Hg	Massa volúmica ( $\text{g.cm}^{-3}$ ) a 293 K	13,594	Estados de oxidação	+2; +1
Nº atómico	80	Pt. fusão (K)	234,32	Electronegatividade (Pauling)	2,00
Grupo	12	Pt. ebulição (K)	629,88	Raio atómico (pm)	150,3
Período	6	Pt. crítico (K,MPa)	1750; 172,00	Raio iónico (pm)	112
Massa atómica ( $\text{g.mol}^{-1}$ )	200,59	Calor de vaporização ( $\text{kJ.mol}^{-1}$ )	59,11	Energias de ionização ( $\text{kJ.mol}^{-1}$ )	1º - 1007,1 2º - 1810
Configuração electrónica	[Xe] $4f^{14} 5d^{10} 6s^2$	Pressão de vapor (Pa) a 315 K	1		

diversos ramos industriais, sendo a galvanização e a utilização como pigmento a sua principal aplicação. As principais características do cádmio encontram-se na Tabela 2.

O cádmio encontra-se dissolvido principalmente na forma de clorocomplexo, mas apresenta-se biologicamente disponível na forma  $\text{Cd}^{2+}$ . À semelhança do mercúrio, o cádmio acarreta graves consequências ambientais, sendo considerado perigoso para a saúde animal, acumulando-se nos organismos principalmente pelos processos de ingestão e inalação. Uma simples exposição em elevadas concentrações de óxido de cádmio pode causar graves irritações pulmonares ou até a morte.

A legislação portuguesa estabelece como limite máximo de emissão de cádmio nas águas residuais o valor total de  $0,2 \times 10^{-3} \text{ kg.m}^{-3}$ . (D.L. 53/99) e para o consumo humano, o valor de  $5 \times 10^{-6} \text{ kg.m}^{-3}$ .

**Tabela 2** – Propriedades físico-químicas do cádmio (Jones e Atkins, 2000).

Geral		Propriedades físicas		Propriedades atómicas	
Nome	Cádmio	Estado físico (298 K, 1 bar)	Sólido	Estrutura cristalina	Hexagonal
Símbolo	Cd	Massa volúmica ( $\text{g.cm}^{-3}$ ) a 293 K	8,650	Estados de oxidação	+2
Nº atómico	48	Pt. fusão (K)	594,22	Electronegatividade (Pauling)	1.69
Grupo	12	Pt. ebulição (K)	1040	Raio atómico (pm)	148,9
Período	5	Pt. crítico (K,MPa)	---	Raio iónico (pm)	103
Massa atómica ( $\text{g.mol}^{-1}$ )	112,411	Calor de vaporização ( $\text{kJ.mol}^{-1}$ )	99,87	Energias de ionização ( $\text{kJ.mol}^{-1}$ )	1º - 867,8 2º - 1631,4
Configuração electrónica	[Kr] $4d^{10} 5s^2$	Pressão de vapor (Pa) a 530 K	1		

## 2.2 Métodos de tratamento de águas contendo metais vestigiais

O aumento da concentração de certos metais tóxicos no ambiente tem promovido o estudo de métodos de remoção dos seus iões metálicos em águas residuais.

Os métodos tradicionais de remoção compreendem a precipitação química, a recuperação geralmente por evaporação, a permuta iónica e osmose inversa, a electrodiálise, a adsorção... São métodos eficientes mas acarretam algumas desvantagens, uma vez que se tornam dispendiosos quando utilizados em soluções vestigiais, com concentrações de  $1\text{-}100\text{ mg.L}^{-1}$  (Volesky, 1990). Seguidamente abordar-se-á em mais pormenor alguns destes métodos.

### 2.2.1 Precipitação Química

A precipitação química é o processo mais aplicado na remoção de metais pesados em concentrações vestigiais (Rorrer, 1998). Este conceito é baseado na baixa solubilidade do par hidróxido, sulfureto ou carbonato. A precipitação por hidróxidos é realizada em duas etapas: uma primeira, onde os hidróxidos metálicos são formados pela adição contínua de soda cáustica e pelo ajuste de pH, e uma segunda etapa, onde o precipitado é removido por sedimentação ou por filtração. Este método é bastante eficiente, reduzindo de forma drástica a concentração de iões metálicos em solução (Rorrer, 1998).

Este método apresenta como vantagens a baixa complexidade do método e o baixo custo relativamente aos restantes métodos. As principais desvantagens passam pela formação de grandes quantidades de lamas geradas no processo e principalmente pela presença de iões sulfato que provocam concentrações residuais de sulfuretos presentes no efluente tratado e a emissão de gás sulfídrico para a atmosfera.

### 2.2.2 Electrodiálise

A electrodiálise é um método que tem como base a permeação selectiva de iões metálicos de uma solução para outra. A força directriz do processo resulta da combinação dos gradientes de concentração e de potencial eléctrico. A aplicação um campo electrostático, permite a migração dos iões para os eléctrodos de acordo com as suas cargas. Entretanto, membranas de permuta iónica selectivas são colocadas impedindo que os catiões cheguem aos eléctrodos, ficando estes acumulados em compartimentos onde podem ser removidos (Ferreira *et al.*, 2005). Este método apresenta como principais vantagens a elevada selectividade das membranas e estabilidade

química, e a baixa resistência eléctrica. As desvantagens passam pelas questões energéticas que limitam a sua aplicabilidade.

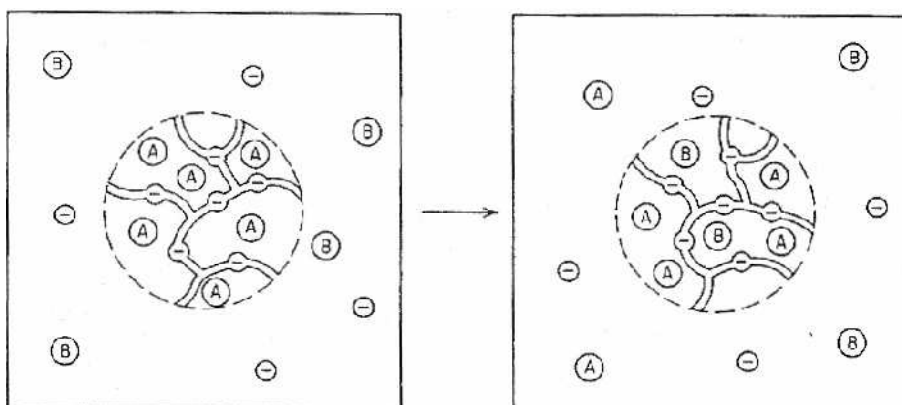
### 2.2.3 Permuta iónica

A permuta iónica é um método simples e eficaz para remover metais pesados de soluções aquosas, sendo o processo mais atractivo e utilizado pela indústria (Wankat, 1994).

Os permutadores iónicos são materiais sólidos e insolúveis que contêm iões susceptíveis de serem permutados. As resinas de permuta iónica são as mais utilizadas neste método. Consistem numa estrutura tridimensional porosa, de origem orgânica e contêm na sua estrutura grupos iónicos fixos com cargas fixas que são compensadas através da presença de outros iões móveis, os contra-íões, de carga oposta. Define-se permutador catiónico como um material capaz de permutar catiões uma vez que os seus grupos fixos têm carga negativa e permutador aniónico se permutar aniões e possuir grupos fixos com carga positiva. Na Figura 1 encontra-se um esquema representativo da permuta iónica entre um sólido que possui contra-íões  $A^{z_A+}$  e que são permutados com contra-íões  $B^{z_B+}$  que inicialmente se encontravam na solução (Helfferich, 1995). Os co-íões, que são os aniões representados por  $\Theta$  na solução, mantêm-se inalterados uma vez que não são sorvidos.

Para além das resinas, existem outros materiais como os titanossilicatos, que possuem propriedades de permuta iónica. A capacidade de permuta, caracterizada mediante a concentração de grupos funcionais na estrutura, a afinidade para as espécies a remover, o preço do permutador e capacidade de regeneração são os factores a ter em conta para a eficiência e viabilidade do processo (Helfferich, 1995). No caso dos metais em estudo neste trabalho, a permuta iónica é um dos métodos mais eficientes para a sua remoção de soluções aquosas diluídas (Dabrowski *et al.*, 2004).

O equilíbrio estabelecido entre a solução e o permutador iónico é traduzido por isotérmicas, que relacionam a concentração do contra-ião  $i$  sorvido (referido à unidade de massa ou de volume de sólido),  $q_i$ , com a concentração de soluto na solução,  $C_i$  a temperatura constante. Há várias abordagens para traduzir e estudar o equilíbrio de permuta iónica, assunto que será tratado com mais pormenor no capítulo seguinte.



**Figura 1-** Esquema de permuta iónica entre os contra-íons  $A^{z_A+}$  e  $B^{z_B+}$  num permutador catiónico cujos grupos fixos negativos estão representados na matriz. Na solução mostram-se também os co-íons  $\Theta$ .

## 2.3 Peneiros moleculares – zeólitos e titanossilicatos

Os peneiros moleculares são sólidos cristalinos, que se caracterizam como sendo microporosos e estruturalmente formados por uma rede tridimensional (tetraédrica, octaédrica, piramidal,...). Inicialmente, a função dos peneiros moleculares era separar e purificar gases, como adsorventes. Seguidamente, a sua utilização expandiu-se para a catálise e para a permuta iónica. Existem diversos tipos de peneiros moleculares, como os zeólitos, os silicatos, os aluminofosfatos, etc. Szostak (1989) classificou-os de acordo com a composição química dos materiais e não com o seu tipo de estrutura, como se pode verificar na Tabela 3.

**Tabela 3** – Diferentes tipos de peneiros moleculares (Szostak, 1989).

Peneiros Moleculares			
Sílicas	Metalaluminatos	Aluminofosfatos	Outros
Titanossilicatos	Germanoaluminatos	SAPO	Vanodofosfatos
Zeólitos	Outros ...	MeAPO	Molibdofosfatos
Borossilicatos		ElAPO	Galogermanatos
Ferrissilicatos		MeAPSO	Carvões ativados
Cromossilicatos		Outros ...	Outros ...
Outros ...			

### 2.3.1 Zeólitos

Os zeólitos são basicamente aluminossilicatos cristalinos que apresentam uma estrutura tridimensional e uma porosidade regular com uma abertura de poros variáveis de 3 a 8 Å, conforme o tipo de estrutura. Possuem na sua estrutura microporosa de base octaedros de  $\text{AlO}_4$  e  $\text{SiO}_4$ , ligados entre si pela partilha de oxigénios. A estrutura do zeólito exibe carga neutra quando é composta apenas por silício e oxigénio, mas exibe uma carga negativa por cada alumínio

incorporado na estrutura. As cargas negativas dos tetraedros são então compensadas por cátions alcalinos (sódio, cálcio, magnésio e potássio) que podem ser substituídos por permuta iónica (Figueiredo, 2007).

A fórmula química geral dos zeólitos pode ser traduzida por (Szostak, 1989):



onde M é o catião de valência z, x o valor da razão Si/Al e y o número de moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$ . Os zeólitos possuem uma vasta variedade de espécies, sendo a clinoptilolite,  $(\text{Na},\text{K},\text{Ca}_{0,5},\text{Sr}_{0,5},\text{Ba}_{0,5},\text{Mg}_{0,5})_6[\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}].20\text{H}_2\text{O}$ , a mais conhecida. Existem mais de 40 espécies de zeólitos naturais e mais de 200 sintéticos (Dyer, 1988). Várias experiências demonstram o elevado potencial dos zeólitos para a remoção de metais tóxicos de efluentes industriais (Petrus e Warchol, 2003; Inglezakis *et al.*, 2005; Li *et al.*, 2009).

### 2.3.2 Titanossilicatos

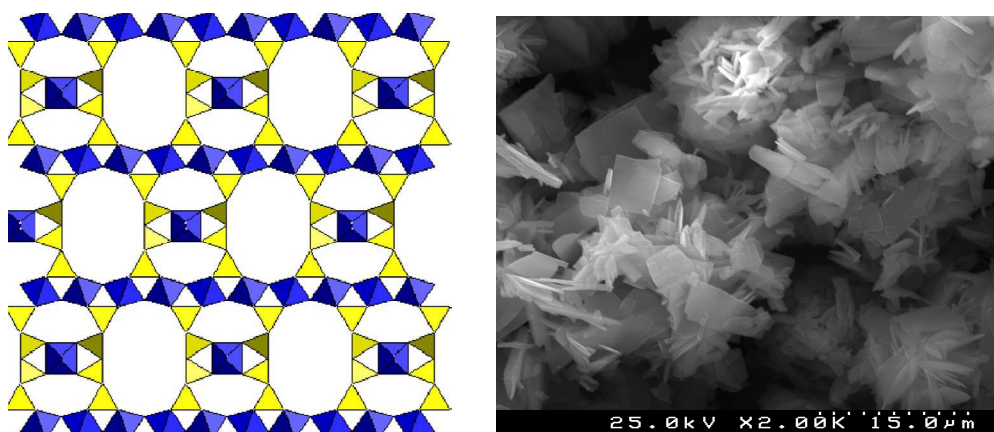
Os titanossilicatos são peneiros moleculares que se diferenciam pelo conter de titânio na sua estrutura, além do silício e átomos de oxigénio. Podem ser de origem natural ou sintética. Os minerais de titânio formam geralmente estrutura densa, não microporosa, apresentando uma geometria de coordenação octaédrica, enquanto o silício, de geometria tetraédrica, possui blocos ligados entre si por átomos de oxigénio compartilhados. Por outro lado, cada octaedro de  $\text{TiO}_6$  origina uma segunda carga que pode ser neutralizada por uma rede extra de cátions, geralmente  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$ . Estes cátions, que se vão localizar nos canais da estrutura, podem ser permutadas por outros, como o  $\text{Hg}^{2+}$  e o  $\text{Cd}^{2+}$  estudados neste trabalho (Rocha e Anderson, 2000). Os titanossilicatos exibem propriedades de sorção e de difusão devido à presença de canais e cavidades de diferentes dimensões, sendo bastante apelativos na remoção de metais vestigiais de soluções aquosas (Pavel *et al.*, 2003; Lopes *et al.*, 2008; Ferreira *et al.*, 2009).

Dos titanossilicatos de origem natural, o mais conhecido é a zorite,  $\text{Na}_6[\text{Ti}(\text{Ti}_{0,9}\text{Nb}_{0,1})_4(\text{Si}_6\text{O}_{17})_2(\text{O},\text{OH})_5].11\text{H}_2\text{O}$ , e caracteriza-se por uma rede 3D desordenada, constituída por unidades tetraédricas de  $\text{SiO}_4$ , octaédricas de  $\text{TiO}_6$  e semi-octaédricas de  $\text{TiO}_5$  (Ferreira, 1997).

De origem sintética, destaca-se família de titanossilicatos ETS (Engelhard TitaniumSilicate), utilizado neste trabalho. O ETS possui titânio octaédrico no esqueleto em quantidades estequiométricas 50:54 e exhibe propriedades de permuta iónica e adsorventes.



O ETS-4 é um titanossilicato microporoso de composição química  $\text{Na}_9\text{Ti}_5\text{Si}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_5 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , constituído por uma rede tridimensional com unidades tetraédricas  $\text{SiO}_4$  e octaédricas  $\text{TiO}_6$  que se interligam através dos vértices e que originam cadeias infinitas de  $\text{Ti-O-Ti-O-}$  (Figura 2). Na Tabela 4 encontram-se enumeradas as principais características do ETS-4.



**Figura 2** - Projecção da estrutura do ETS-4 na direcção [001]. A azul os octaedros Ti e a amarelo os tetraedros de Si (esquerda). Fotografia adquirida através de SEM do ETS-4 utilizado (direita).

O ETS-4 tem sido utilizado na remoção de iões radioactivos e de metais tóxicos em concentrações vestigiais presentes em efluentes. Vários estudos têm sido desenvolvidos utilizando este titanossilicato: de salientar os de Al Attar e Dyer (2001), que comparam vários titanossilicatos e concluíram que diferentes materiais exibem comportamentos de sorção distintos devido principalmente às suas estrutura; os de Popa *et al.* (2006) que comparam o comportamento de alguns elementos radioactivos em ETS-4 e concluíram que o ETS-4 possui um boa capacidade de remoção de radiocatiões e que as capacidades de sorção máximas seguem a ordem  $^{203}\text{Hg}^{2+} > ^{115\text{m}}\text{Cd}^{2+} > ^{60}\text{Co}^{2+}$ ; e de Lopes *et al.* (2007) que verificam que o ETS-4, dos materiais todos estudados, é aquele que exhibe maior capacidade de remoção de  $\text{Hg}^{2+}$ . As propriedades físicas e químicas do ETS-4 fazem dele um permutador e adsorvente excelentes.

**Tabela 4** – Características das partículas de ETS-4 (Ferreira *et al.*, 2009).

Fórmula	$\text{Na}_9\text{Ti}_5\text{Si}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_5 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
Massa volúmica ( $\text{kg m}^{-3}$ )	2200
Capacidade de permuta iónica ( $\text{eq kg}^{-1}$ )	6,39
Diâmetro das partículas (pm)	0,5 -0,9
Diâmetro dos poros (Å)	3-4



### 3 Modelação da Permuta Iónica

Neste capítulo foca-se a modelação do processo de permuta iónica, discutindo-se os principais modelos de equilíbrio e cinética. O equilíbrio merece um relevo particular, em virtude de ser a parte mais significativa deste trabalho. Apresentam-se também as equações mais frequentemente utilizadas para quantificar os desvios à idealidade nas fases líquida e sólida, bem como as abordagens mais importantes para o cálculo do equilíbrio de permuta iónica, nomeadamente para a optimização dos parâmetros dos modelos. A revisão bibliográfica aqui apresentada serviu de base para a redacção de um capítulo em livro a publicar brevemente (Lito *et al.*, 2010)

#### 3.1 Introdução ao equilíbrio de permuta iónica

A permuta iónica de um catião  $A^{z_A}$  existente numa solução por um catião  $B^{z_B}$  presente num permutador pode traduzir-se por:



onde  $z_A$  e  $z_B$  são as valências dos cátions  $A$  e  $B$ , respectivamente, e a barra superior identifica a espécie na fase sólida. Os iões  $A$  e  $B$  tomam a designação de contra-íões.

A constante termodinâmica,  $K_B^A$ , correspondente ao equilíbrio representado na equação (2) depende apenas da temperatura e exprime-se rigorosamente em função de actividades por:

$$K_B^A = \frac{\overline{a_A^{z_B}} \overline{a_B^{z_A}}}{a_A^{z_B} a_B^{z_A}} \quad (3)$$

Assim,  $a_i$  e  $\overline{a_i}$  são as actividades da espécie iónica  $i$  na solução e no permutador, respectivamente, calculadas, em cada fase, pelo produto da sua concentração pelo seu coeficiente de actividade na mesma escala de concentrações. Adoptando fracções iónicas para o permutador,  $y_i$ , e molalidades para a solução,  $m_i$ , vem:

$$\begin{aligned} a_i &= \gamma_i \times m_i \\ \overline{a_i} &= \overline{\gamma_i} \times y_i \end{aligned} \quad (4)$$

O coeficiente de actividade  $\gamma_i$  é comumente calculado em convenções não-simétrica, dado satisfazer o limite:  $m_i \rightarrow 0$ ,  $\gamma_i \rightarrow 1$ . Pelo contrário, na fase sólida adopta-se sempre a convenção

simétrica, segundo a qual  $\bar{\gamma}_i \rightarrow 1$ , quando  $y_i \rightarrow 1$ . Na secção 3.2 apresentam-se os modelos mais aplicados para estimar os desvios à idealidade nas duas fases em equilíbrio.

Alguns autores, como em tempos Dranoff e Lapidus (1957) e Pieroni e Dranoff (1963), assumem que o sistema é ideal, ou seja, que os coeficientes de actividade são unitários nas duas fases, o que apenas é verdade em soluções diluídas. Assim, deve-se diferenciar a grandeza implicada pois não é uma verdadeira constante termodinâmica. Designa-se por coeficiente de selectividade e calcula-se por:

$$K_C = \frac{y_A^{z_B} m_B^{z_A}}{m_A^{z_B} y_B^{z_A}} \quad (5)$$

Comparando as equações (3) e (4) conclui-se que a constante  $K_C$  depende da composição das soluções devido aos coeficientes de actividade envolvidos:

$$K_C = K_B^A \times \left( \frac{\bar{\gamma}_B^{z_A} \gamma_A^{z_B}}{\bar{\gamma}_A^{z_B} \gamma_B^{z_A}} \right) \quad (6)$$

Quando se contabilizam na equação (3) apenas os desvios à idealidade na solução, obtém-se um coeficiente de selectividade corrigido,  $K_{aB}^A$ , que continua no entanto a depender da composição no permutador:

$$K_{aB}^A = K_B^A \times \left( \frac{\bar{\gamma}_B^{z_A}}{\bar{\gamma}_A^{z_B}} \right) = \frac{y_A^{z_B} a_B^{z_A}}{a_A^{z_B} y_B^{z_A}} \quad (7)$$

Outra grandeza que aparece com frequência é o factor de separação,  $\alpha_B^A$ , que é o cociente das razões das concentrações dos contra-íões no permutador e na solução:

$$\alpha_B^A = \frac{y_A m_B}{m_A y_B} \quad (8)$$

É importante realçar que nas definições anteriores se utilizaram fracções molares no sólido e molalidades na solução sem qualquer perda de generalidade. Para além disso, baseámo-nos num sistema de permuta binário, onde intervêm apenas os contra-íões  $A^{z_A}$  e  $B^{z_B}$ . O caso multicomponente vai agora ser analisado por extensão.

No caso de um equilíbrio multicomponente, a permuta iónica entre os íões  $A^{z_A}$  e  $C^{z_C}$  existentes na solução e o contra-íão  $B^{z_B}$  inicialmente presente no permutador pode ser traduzida pelas reacções:



a que correspondem as constantes de equilíbrio seguintes:

$$K_B^A = \frac{\overline{a_A^{z_B}} a_B^{z_A}}{a_A^{z_B} \overline{a_B^{z_A}}} \quad (12)$$

$$K_B^C = \frac{\overline{a_C^{z_B}} a_B^{z_C}}{a_C^{z_B} \overline{a_B^{z_C}}} \quad (13)$$

$$K_C^A = \frac{\overline{a_A^{z_C}} a_C^{z_A}}{a_A^{z_C} \overline{a_C^{z_A}}} \quad (14)$$

Destas três equações químicas, apenas duas são independentes, pois mostra-se facilmente que a terceira se obtém por combinação das outras duas. Por este motivo, também as constantes de equilíbrio termodinâmico são linearmente dependentes, satisfazendo a conhecida regra do triângulo:

$$\left(K_B^A\right)^{-z_C} \left(K_B^C\right)^{z_A} \left(K_C^A\right)^{z_B} = 1 \quad (15)$$

Tal como para sistema binário, caso não se usem as actividades das diferentes espécies nas equações (12) a (14), mas as suas concentrações, obtêm-se os coeficientes de selectividade correspondentes: Correspondentes:  $K_{aB}^A$ ,  $K_{aB}^C$  e  $K_{aC}^A$

## 3.2 Modelos de coeficientes de actividade

Nesta secção apresenta-se um breve resumo das equações mais utilizadas para estimar os coeficientes de actividades de iões em solução e num permutador. Começa-se pelos modelos aplicáveis à fase líquida e termina-se com a descrição da fase sólida.

### 3.2.1 Coeficientes de actividade na solução

Existem vários métodos para calcular os coeficientes de actividade de iões em solução (Zemaitis *et al.*, 1986). O modelo de Debye e Hückel (1923) é o mais conhecido, tendo-se-lhe seguido

outros que lhe introduzem correcções de forma a dilatar a sua aplicação a soluções concentradas, como, por exemplo, os modelos de Bromley (1973) e de Pitzer (1973).

O modelo de Debye-Hückel exprime o coeficiente de actividade da espécie  $i$  unicamente em função da força iónica da solução ( $I$ ) e da sua carga ( $z_i$ ). A força iónica é definida em termos da carga e concentração molal de todos os iões presentes na solução, quer eles participem na permuta iónica quer não:

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n z_i^2 m_i \quad (16)$$

( $n$  é o número de espécies com carga).

De acordo com a chamada lei limite de Debye-Hückel, apenas aplicável a soluções muito diluídas ( $I < 0,001$  molal), o coeficiente de actividade é dado pela relação:

$$\ln \gamma_i = -A z_i^2 \sqrt{I} \quad (17)$$

em que  $A$  é uma grandeza definida por:

$$A = \frac{1}{3} \frac{2\pi N_0 \rho_w^{0.5}}{1000} \left( \frac{e^2}{\epsilon k T} \right)^{3/2} \quad (18)$$

onde  $N_0$  é a constante de Avogadro,  $\rho_w$  e  $\epsilon$  são a densidade e a constante dieléctrica do solvente puro,  $k$  é a constante de Boltzmann,  $T$  é a temperatura absoluta e  $e$  é carga do electrão. Para água a 25 °C,  $A$  é igual a 0.392. A equação (17) considera os iões cargas pontuais e contabiliza apenas interacções de longo alcance entre eles.

De forma a estender a validade desta lei limite, os autores adicionaram um termo correctivo que dá conta das interacções de curto alcance existentes entre os iões a concentrações mais elevadas e consideraram que os iões não são cargas pontuais, impondo-lhes uma distância mínima de aproximação  $a$ . Assim, a lei de Debye-Hückel toma a forma (Zemaitis *et al.*, 1986):

$$\ln \gamma_i = -\frac{A z_i^2 \sqrt{I}}{1 + \beta a \sqrt{I}} \quad (19)$$

com

$$\beta = \sqrt{\frac{8\pi e^2 N_0 \rho}{1000 \epsilon k T}} \quad (19)$$

sendo aplicável a forças iónicas inferiores a 0,1 molal. De acordo com os autores, a distância de aproximação é igual para qualquer ião, sendo da ordem de grandeza do raio de hidratação (entre 3,5 e 6,2 Å).

Hückel tentou expandir a equação (17) a soluções mais concentradas, introduzindo um termo relacionado com a redução da constante dieléctrica originada pelo aumento da concentração:

$$\ln \gamma_i = -\frac{Az_i^2\sqrt{I}}{1+\beta a\sqrt{I}} + cI \quad (19)$$

onde as constantes  $a$  e  $c$  representam parâmetros específicos de cada ião. A aplicação desta lei a sistemas binários, realizada por Robinson e Stokes (1923), produziu resultados razoáveis para concentrações inferiores a 1 molal. No entanto, a equação falha para soluções multicomponente concentradas.

O modelo de Bromley (1973) é baseado na teoria de Debye-Hückel, adicionando-lhe uma correcção onde intervêm contribuições electrostáticas características das forças de Coulomb entre os iões para além das forças de longo alcance:

$$\ln \gamma_i = -\frac{Az_i^2\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} + F_i \quad (20)$$

$$F_i = \sum_j \dot{B}_{ij} z_{ij}^2 m_j \quad (21)$$

$$z_{ij} = \frac{z_i + z_j}{2} \quad (22)$$

$$\dot{B}_{ij} = \frac{(0.06 + 0.06B_{ij})|z_i z_j|}{\left(1 + \frac{1.5}{|z_i z_j|} I\right)^2} + B_{ij} \quad (23)$$

onde  $i$  e  $j$  representam os catiões e aniões, respectivamente,  $B_{ij}$  é parâmetro de Bromley que aproximadamente é a soma dos valores individuais para cada par de ião (Bromley, 1973).

Elprince e Babcock (1975) foram os primeiros autores a sugerir o uso da teoria da solução electrolítica de Pitzer (1973) para prever os coeficientes de actividade da solução. O modelo de Pitzer toma em consideração a existência de partículas não ionizadas em solução e as forças de interacção ião-dipolo:

$$\ln \gamma_i = z_i^2 F + \sum_{j=1}^{N_j} m_j (2B_{ij} + ZC_{ij}) + \sum_{k=1}^{N_k} m_k \left( 2\Phi_{ik} + \sum_{j=1}^{N_j} m_j \Psi_{ikj} \right) + \sum_{j < j'} \sum m_j m_{j'} \Psi_{jj'i} + |z_i| \sum_k \sum_j^{N_j} m_j m_k C_{kj} \quad (24)$$

$$F = -A \left[ \frac{\sqrt{I}}{1 + 1.2\sqrt{I}} + \frac{\ln(1 + 1.2\sqrt{I})}{0.6} \right] + \sum_k \sum_j^{N_j} m_k m_j B'_{kj} + \sum_{k < k'} \sum m_k m_{k'} \Phi'_{kk'} + \sum_{j < j'} \sum m_j m_{j'} \Phi'_{jj'} \quad (25)$$

O termo  $F$  está relacionado com a equação de Debye-Hückel, onde se evidencia a dependência com a força iónica da solução. O segundo coeficiente virial,  $B_{ij}$ , está relacionado com as interacções binárias de cada par de componentes  $i$  e  $j$  na solução. Para sistemas multicomponente, encontra-se um terceiro coeficiente virial,  $\Psi$ , que está relacionado com as interacções dos componentes  $i$ ,  $j$  e  $k$ . Os coeficientes  $B_{ij}$  e  $B'_{ij}$  são definidos como:

$$B_{ij} = \beta_{ij}^{(0)} + \beta_{ij}^{(1)} g(\alpha_1 \sqrt{I}) + \beta_{ij}^{(2)} g(\alpha_2 \sqrt{I}) \quad (26)$$

$$B'_{ij} = \frac{\beta_{ij}^{(1)} g'(\alpha_1 \sqrt{I}) + \beta_{ij}^{(2)} g'(\alpha_2 \sqrt{I})}{I} \quad (27)$$

Para qualquer sal monovalente,  $\alpha_1 = 2$  e  $\alpha_2 = 0$  (Pitzer, 1973), para electrólitos do tipo 2-2 ou valências de ordem superiores,  $\alpha_1 = 1.4$  e  $\alpha_2 = 12$  (Silvester e Pitzer, 1978). As funções  $g$  e  $g'$  são definidas em termos de  $x = \alpha \sqrt{I}$  como:

$$g(x) = \frac{2[1 - (1+x)\exp(-x)]}{x^2} \quad (28)$$

$$g'(x) = \frac{-2[1 - (1+x+0.5x^2)\exp(-x)]}{x^2} \quad (29)$$

Relativamente ao coeficiente  $C_{ij}$ , pode ser definido segundo Pitzer (1991) por:



$$C_{ij} = \frac{C_{ij}^{(0)}}{2|z_i z_j|^{0.5}} \quad (30)$$

O termo  $\beta$  representa combinações mensuráveis dos segundos coeficientes da equação virial e podem ser obtidos a partir de dados de electrólitos puros. Os valores de  $\beta_{ij}^{(0)}$ ,  $\beta_{ij}^{(1)}$ ,  $\beta_{ij}^{(2)}$  e  $C_{ij}^{(0)}$  dependem da espécie e estão tabelados na literatura (Pitzer, 1991).

É de salientar que, para o caso ideal, ou seja, para solução bastante diluídas, esta equação reduz-se à equação de Debye-Hückel. Os parâmetros  $\Psi$ ,  $\Phi$  e  $\Phi'$  estão relacionados com a interacção entre os sais. Nos parâmetros  $\Phi$  e  $\Phi'$  intervêm as interacções catião-catião e anião-anião, e no parâmetro  $\Psi$  as interacções catião-catião-anião e anião-anião-catião.

Alternativamente ao modelo de Pitzer, Martínez *et al.* (1993) propuseram a teoria da solução electrolítica de Meissner e Kusik (1972) para calcular os coeficientes de actividade na solução:

$$\ln \gamma_{i-j} = |z_i z_j| \ln \Gamma \quad (31)$$

onde  $\Gamma$  é o coeficiente de actividade reduzido de um electrólito MX em soluções puras a 25°C:

$$\Gamma = [1 + B(1 + 0.1I)^{q_M} - B] \Gamma^* \quad (32)$$

$$B = 0.75 - 0.065 q_M \quad (33)$$

$$\ln \Gamma^* = -\frac{A\sqrt{I}}{1 + C\sqrt{I}} \quad (34)$$

$$C = 1 + 0.055 q_M \exp(-0.023 I^3) \quad (35)$$

$q_M$  é o parâmetro de Kusik-Meissner a 25°C; a constante  $A$  toma o valor de 0.5107 para iões monovalentes e 0.4895 para iões bivalentes.

Meissner e Kusik (1972) desenvolveram também seu método para calcular os coeficientes de actividade para soluções multicomponente. Para o catião  $i$  e o anião  $j$ , o coeficiente de actividade reduzido é:

$$\ln \Gamma_{ij} = \frac{z_i}{z_i + z_j} \frac{(W_{i2} I_2 \ln \Gamma_{i2}^0 + W_{i4} I_4 \ln \Gamma_{i4}^0 + \dots)}{I} + \frac{z_i}{z_i + z_j} \frac{(W_{j1} I_1 \ln \Gamma_{j1}^0 + W_{j3} I_3 \ln \Gamma_{j3}^0 + \dots)}{I} \quad (36)$$

onde os números ímpares indicam os catiões e os números pares indicam os aniões,  $I_i$  é a força iónica do ião  $i$ ,  $\Gamma_{ij}$  é o coeficiente de actividade reduzido do electrólito  $ij$  em solução pura e  $W_{ij}$  é o factor de ponderação definido como:

$$W_{ij} = \frac{0.5(z_i + z_j)^2}{z_i z_j} \quad (37)$$

Meissner (1980) propôs um método para calcular o parâmetro  $q$  à temperatura de 25°C:

$$q_{ij,\text{mix}} = \frac{I_1 q_{1j}^0 + I_3 q_{3j}^0 + \dots}{I} + \frac{I_2 q_{2i}^0 + I_4 q_{4i}^0 + \dots}{I} \quad (38)$$

Este modelo fornece bons resultados e foi utilizado por Valverde *et al.* (1998), contudo, devido à falta de valores tabelados do parâmetro  $q$  para uma vasta gama de electrólitos, a sua aplicação é relativamente limitada.

### 3.2.2 Coeficientes de actividade no permutador

Apesar de existir uma profusão de modelos termodinâmicos para estimar coeficientes de actividade de iões em solução (Zemaitis *et al.*, 1986), para a fase sólida não se verifica o mesmo. São várias as dificuldades de formulação de um modelo para a fase do permutador iónico, mas podem destacar-se as duas seguintes: por um lado, não se conseguem determinar experimentalmente os coeficientes de actividade nesta fase e, por outro, o permutador é frequentemente modelado como uma “solução sólida” à qual se estendem as teorias desenvolvidas para soluções.

Os modelos mais usados são o de Margules e o de Wilson. O primeiro tem sido aplicado com sucesso em equilíbrio de permuta iónica envolvendo zeólitos minerais (Pabalan, 1994; Shibue, 1998). Segundo Margules, a energia molar de Gibbs em excesso da mistura binária na fase sólida,  $g^{ex}$ , é calculada pela equação:

$$\frac{g^{ex}}{RT} = y_A y_B (y_B W_A + y_A W_B) \quad (39)$$

onde  $W_A$  e  $W_B$  são parâmetros empíricos que apenas dependem da temperatura e da pressão. Com esta equação e com a relação de Gibbs-Duhem, os coeficientes de actividade (racionais e simétricos) dos contra-íões A e B na fase sólida exprimem-se por:

$$\ln \bar{\gamma}_A = y_B^2 [W_A + 2y_A (W_B - W_A)] \quad (40)$$

$$\ln \bar{\gamma}_B = y_A^2 [W_B + 2y_B (W_A - W_B)] \quad (41)$$

Elprince e Babcock (1975) propuseram o uso do modelo de Wilson (1964) para estimar os coeficientes de actividade da fase adsorvida:

$$\ln \bar{\gamma}_i = 1 - \ln \left\{ \sum_{j=1}^{n_M} y_j \Lambda_{ij} \right\} - \sum_{k=1}^{n_M} \left\{ \frac{y_i \Lambda_{ki}}{\sum_{j=1}^M y_j \Lambda_{kj}} \right\} \quad (42)$$

$n_M$  é o número de espécies de contra-íões e  $\Lambda_{ij}$  é o parâmetro binário de interacção de Wilson, que é função da temperatura (Shallcross *et al.*, 1988). Este parâmetro é definido como  $\Lambda_{ij} = 1$ , quando  $i = j$ , e  $\Lambda_{ij} > 0$ , quando  $i \neq j$ . Para o caso particular de um sistema binário, a equação anterior simplifica-se para:

$$\ln \bar{\gamma}_i = 1 - \ln(y_i + y_2 \Lambda_{12}) - \left[ \frac{y_1}{y_1 + y_2 \Lambda_{12}} + \frac{y_2 \Lambda_{21}}{y_1 \Lambda_{21} + y_2} \right] \quad (43)$$

Uma expressão análoga é escrita para o coeficiente de actividade do segundo contra-íão. A equação de Wilson pode ser facilmente aplicada a equilíbrio de permuta iónica multicomponente. O método apresenta a vantagem de os valores dos parâmetros de interacção em misturas multicomponente,  $\Lambda_{ij}$  e  $\Lambda_{ji}$ , coincidirem com os de sistema binário.

Vamos e Haas (1994) realizaram estudos comparativos entre os modelos de Margules e Wilson na estimativa de diferentes coeficientes de actividade e verificaram que o modelo de Wilson fornece melhores resultados. Talvez por essa razão, o modelo de Wilson seja o mais utilizado (Shehata *et al.*, 2000; Petrus e Warchol, 2005; Carmona *et al.*, 2008).

### 3.3 Dissociação incompleta de iões em solução

Na maior parte dos modelos termodinâmicos de permuta iónica, a solução é tratada como sendo constituída por um electrólito forte, mas na realidade tal não acontece na maior parte das vezes. Shallcross *et al.* (1988) e Mehablia *et al.* (1994) consideraram que apenas os iões livres na solução estão disponíveis para o processo de permuta e introduziram o fenómeno de associação iónica (ou dissociação parcial) ao modelo termodinâmico. A dissociação de um sal pode ser traduzida por:



A constante correspondente a este equilíbrio, que Shallcross *et al.* (1988) designaram por constante de estabilidade,  $K_S^{M_xX_m}$ , foi definida como:

$$K_S^{M_xX_m} = \frac{C_{M_xX_m}}{(C_M^f)^x (C_X^f)^m} \quad (45)$$

onde  $C_i^f$  é a concentração de iões livres da espécie  $i$ , e  $m+$  e  $x-$  são as valências dos iões em solução (catião  $M$  e anião  $X$ , respectivamente).

Considere-se, a título de exemplo, o sistema envolvendo os catiões  $\text{Na}^+$  e  $\text{Ca}^{2+}$  na presença de  $\text{Cl}^-$  estudado por Vo e Shallcross (2003). Desde que o sódio não esteja totalmente dissociado, temos que:

$$[\text{Na}]_t = [\text{Na}^+]_f + [\text{NaCl}] \quad (46)$$

onde  $[\text{Na}]_t$  é a concentração total de sódio presente em qualquer forma. Da constante de estabilidade tira-se que  $[\text{NaCl}] = K_S^{\text{NaCl}} [\text{Na}^+]_f [\text{Cl}^-]_f$  o que, combinando com o balanço material ao sódio, permite calcular a concentração do ião  $\text{Na}^+$  livre em solução:

$$[\text{Na}^+]_f = \frac{[\text{Na}]_t}{1 + K_S^{\text{NaCl}} [\text{Cl}^-]_f} \quad (47)$$

Da mesma forma se determinam as concentrações dos restantes iões:

$$[\text{Ca}^{2+}]_f = \frac{[\text{Ca}]_t}{1 + K_S^{\text{CaCl}^+} [\text{Cl}^-]_f} \quad (48)$$

$$[\text{Cl}^-]_f = \frac{[\text{Cl}]_t}{1 + K_S^{\text{CaCl}^+} [\text{Ca}^{2+}]_f + K_S^{\text{NaCl}} [\text{Na}^+]_f} \quad (49)$$

Conhecendo-se as concentrações das espécies iónicas em solução e as constantes de estabilidade envolvidas, as equações (47) - (49) permitem calcular a concentração de iões livres efectivamente válidos para a permuta iónica, neste caso para o sistema  $\text{Na}^+ - \text{Ca}^{2+}$ .

Kester e Pytkowicz (1975) propuseram uma relação entre a constante de estabilidade e a força iónica da solução, que se traduz na seguinte expressão:

$$\ln(K_s^{\text{MX}}) = A' + B'I \quad (50)$$

onde  $A'$  e  $B'$  são constantes cujos valores tabelou para diferentes tipos de sais.

Vo e Shallcross (2005b) compararam os modelos de solução ideal, Pitzer, Pitzer com dissociação incompleta, Meissner e Kusik, e Debye-Hückel para os sistemas binário, ternário, quaternário e com cinco componentes envolvendo os iões  $\text{H}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Ca}^{2+}$  com as resinas Amberjet 1200H, Amberjet 1500H e MSC-1, tendo verificado que o método de Pitzer com dissociação incompleta é aquele que permite representar e prever melhor os dados experimentais.

### 3.4 Isotérmicas de Equilíbrio

Ao longo dos últimos anos, vários modelos têm sido propostos para representar e prever o equilíbrio de permuta iónica de sistemas binários e multicomponente. De forma a sistematizar a sua apresentação e descrição, eles serão divididos em quatro grupos, conforme se segue.

O primeiro grupo descreve a permuta iónica em termos da lei de acção das massas. Aqui incluem-se, por exemplo, os trabalhos de Smith e Woodburn (1978), Shallcross et al. (1988), Martínez et al. (1993) e Mehabilia et al. (1994). Todos estes autores assumem o comportamento não ideal tanto da solução como do permutador, mas utilizam diferentes modelos para descrever os desvios à idealidade – os principais estão discutidos na secção 3.2.

O segundo grupo considera o fenómeno de permuta iónica como um processo de adsorção. O modelo de Novosad e Myers (1982) é um exemplo típico desta abordagem. Este grupo baseia-se na equação de Langmuir para descrever o processo de permuta iónica, assumem frequentemente que a solução é ideal e introduzem a não idealidade na fase sorvida, i.e. no permutador.

O terceiro grupo de modelos de equilíbrio de permuta iónica usa a lei da acção das massas como base, todavia a não idealidade da fase sólida é explicada através da existência de

não uniformidades nos grupos funcionais do permutador. Por este motivo é denominado de modelo heterogéneo da acção das massas. Esta abordagem foi adoptada por Melis *et al.* (1995) e Valverde *et al.* (1998).

Reunimos no quarto e último grupo modelos empíricos e as isotérmicas de adsorção clássicas (p.ex., Langmuir, Freundlich, etc), também estas aplicadas aos dados de equilíbrio com o único intuito de os correlacionar empiricamente. Estas expressões são ainda muito frequentes em publicações nas áreas de ambiente ou outras de cariz mais experimentalista.

Seguidamente vão ser apresentados e discutidos alguns modelos e tratamentos matemáticos mais importantes referentes aos grupos I e III.

### 3.4.1 Lei de acção das massas

A lei da acção das massas, primeiro grupo de modelos de equilíbrio a tratar nesta revisão, tem sido a abordagem mais utilizada ao longo dos anos (Wankat, 1994; Helfferich, 1995; Vo e Shallcross, 2005a), embora nem sempre com o rigor que os desvios à idealidade requerem.

Conforme se discutiu na secção 3.1, a constante de equilíbrio,  $K_B^A$ , depende unicamente da temperatura, enquanto o coeficiente de selectividade ( $K_C$ ) e o coeficiente de selectividade corrigido ( $K_{ab}^A$ ) dependem também das concentrações da solução e do sólido. Por este motivo é fundamental dispor de modelos teóricos consistentes e de tratamentos matemáticos adequados para extrair o valor de  $K_B^A$  de um conjunto de dados experimentais de equilíbrio. Os modelos mais conhecidos são os de Gaines e Thomas (1953), Argersinger e Davidson (1950), e Ioannidis *et al.* (2000).

Como os modelos de Gaines e Thomas (1953) e Ioannidis *et al.* (2000) vão ser aplicados neste trabalho, a sua derivação fez parte desta dissertação, com o objectivo de elucidar os seus fundamentos e a sua aplicação prática. Remeteram-se para o Anexo 1 e 2 a derivação sumária de ambos.

As abordagens de Gaines e Thomas (1953) e de Argersinger e Davidson (1950) são bastante semelhantes, diferenciando-se apenas pela escala de concentrações adoptada para o permutador, nomeadamente iónicas equivalentes ( $Y_i$ ) e fracções molares ( $y_i$ ), respectivamente. Ambos os métodos permitem obter o valor de  $K_B^A$  e os coeficientes de actividade dos contra-íons no permutador.

Argersinger e Davidson (1950) propuseram as seguintes expressões:

$$\ln K_B^A = \int_0^1 \ln K_{aB}^A dy_B \quad (51)$$

$$z_B \ln \bar{\gamma}_A = y_B \ln K_{aB}^A - \int_0^{y_B} \ln K_{aB}^A dy_B \quad (52)$$

$$z_A \ln \bar{\gamma}_B = -y_B \ln K_{aB}^A + \int_{y_B}^1 \ln K_{aB}^A dy_B \quad (53)$$

Como se observa das equações anteriores,  $K_B^A$  obtém-se por integração numérica dos valores de  $K_{aB}^A$  previamente calculados para os pontos experimentais. Os coeficientes de actividade no sólido, obtidos de forma análoga, são depois usados para otimizar os parâmetros do modelo de coeficiente de actividade seleccionado.

No caso de Gaines e Thomas (1953), as equações de base são:

$$\ln K_B^A = z_A - z_B + \int_0^1 \ln K_{aB}^A dY_B \quad (54)$$

$$z_B \ln \bar{\gamma}_A = Y_B (\ln K_{aB}^A - z_A + z_B) - \int_0^{y_B} \ln K_{aB}^A dY_B \quad (55)$$

$$z_A \ln \bar{\gamma}_B = Y_B (z_A - z_B - \ln K_{aB}^A) + \int_{y_B}^1 \ln K_{aB}^A dY_B \quad (56)$$

Recentemente, Ioannidis e Anderko (2000) e Ioannidis *et al.* (2000) desenvolveram um tratamento matemático análogo ao de Gaines e Thomas (1953), mas que evita que o integral da equação (54) tenha que ser calculado em toda a gama de  $y_B$ , isto é de 0 a 1. Este aspecto é fundamental em muitos trabalhos experimentais, uma vez que nem sempre se dispõe de dados em toda a gama de concentrações. Este método será aplicado neste trabalho, pois os dados dos sistemas  $\text{Hg}^{2+}$ - $\text{Na}^+$  e  $\text{Cd}^{2+}$ - $\text{Na}^+$  não varrem o intervalo completo da fracção molar de catião metálico no sólido. A equação principal deste modelo é:

$$\ln \frac{\bar{\gamma}_A^{z_B}(Q_2)}{\bar{\gamma}_A^{z_B}(Q_1)} + \ln \frac{\bar{\gamma}_B^{z_A}(Q_1)}{\bar{\gamma}_B^{z_A}(Q_2)} = \ln K_{aB}^A(Q_1) - \ln K_{aB}^A(Q_2) \quad (57)$$

onde  $Q_1$  e  $Q_2$  representam dois pontos da isotérmica. Um dos pontos é fixado e o outro varre a isotérmica. É optimizado um valor de  $\Lambda_{12}$  e  $\Lambda_{21}$  de modo a respeitar todas as diferenças entre os dois pontos e seguidamente é calculado uma constante de equilíbrio para cada ponto a partir da equação seguinte:

$$\ln K_{aB}^A = \ln K_B^A + \ln \bar{\gamma}_B^{z_A} - \ln \bar{\gamma}_A^{z_B} \quad (58)$$

A verdadeira constante de equilíbrio obtém-se efectuando uma média das constantes calculadas.

### 3.4.2 Modelo heterogéneo da acção das massas

Melis *et al.* (1995) desenvolveram um novo modelo baseado na lei da acção das massas, mas onde se considera que os desvios ao comportamento ideal se devem a heterogeneidades na resina. Os coeficientes de actividade da solução podem continuar a ser calculados por um modelo adequado, tal como o de Pitzer (1973). A heterogeneidade dos grupos funcionais da resina origina diferentes energias de sorção e, conseqüentemente, constantes de equilíbrio distintas.

Considerando a situação mais simples, em que a resina é constituída por apenas dois grupos funcionais equitativamente distribuídos, a capacidade total da resina,  $q_0$ , é dada pela soma das capacidades devidas aos dois grupos funcionais,  $q_{0,1}$  e  $q_{0,2}$ :

$$q_0 = q_{0,1} + q_{0,2} \quad (59)$$

Assim, a constante de equilíbrio referente à permuta no grupo funcional  $j$  é dada por:

$$K_{B,j}^A = \frac{Y_{j,A}^{z_B} a_B^{z_A}}{Y_{j,B}^{z_A} a_A^{z_B}} (q_{0,j})^{z_B - z_A} \quad j = 1,2 \quad (60)$$

onde as concentrações no sólido foram expressas em equivalentes ( $Y_A$  e  $Y_B$ ). A constante de equilíbrio média,  $\bar{K}_B^A$ , pode-se relacionar directamente com os parâmetros que caracterizam a distribuição da energia livre de Gibbs associada à permuta iónica no sólido heterogéneo:

$$\bar{K}_B^A = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right) = (K_{B,1}^A)^{p_1} (K_{B,2}^A)^{p_2} \quad (61)$$

onde a fracção de grupos funcionais do tipo  $j$  é dada por:

$$p_j = q_{0,j} / q_0 \quad j = 1,2 \quad (62)$$

A composição global da resina é obtida considerando-se, para cada componente  $i$ , as quantidades presentes em cada grupo funcional:



$$Y_i = \sum_{j=1}^2 p_j Y_{j,i} \quad i = A, B \quad (63)$$

e a restrição estequiométrica:

$$Y_{j,A} + Y_{j,B} = 1 \quad (64)$$

No caso de um sistema multicomponente contendo  $N_c$  contra-íões existem  $(N_c - 1)$  relações de equilíbrio. Tomando o contra-íão  $N_c$  como referência, estas podem escrever-se como:

$$K_{N_c,j}^i = \frac{Y_{j,i}^{z_{N_c}} a_{N_c}^{z_i}}{Y_{j,N_c}^{z_i} a_i^{z_{N_c}}} (q_{0,j})^{z_{N_c} - z_i} \quad (65)$$

Onde  $j = 1, 2$  (por haver dois grupos funcionais) e  $i = 1, \dots, (N_c - 1)$ . As restrições estequiométricas são:

$$\sum_{i=1}^{N_c} Y_{j,i} = 1 \quad j = 1, 2 \quad (66)$$

Melis *et al.* (1996) testou o modelo com dados existentes na literatura. Concluiu que ele é capaz de prever o equilíbrio de sistemas multicomponente a partir dos parâmetros dos  $N_c - 1$  sistemas binários envolvidos previamente otimizados. Valverde *et al.* (1998) compararam este modelo com o modelo homogéneo (lei de acção das massas) onde incluíram a não idealidade na solução e na fase sólida. Estudaram dez sistemas binários e cinco ternários, combinando  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ , e  $\text{H}^+$  na mesma resina (Amberlite IR-120) e verificaram que, para sistemas binários com contra-íões de valências diferentes e para sistemas ternários, os resultados obtidos com o modelo homogéneo são melhores do que os fornecidos pelo modelo heterogéneo desenvolvido por Melis *et al.* (1996).

### 3.5 Cinética

Os processos de permuta iónica são frequentemente conduzidos em suspensão (modo contínuo, semi-contínuo e descontínuo) e em leito fixo (colunas de percolação). Em ambos os casos é essencial conhecer o equilíbrio e a cinética de transporte. Nesta secção apresenta-se: i) a derivação das equações de Nernst-Planck utilizadas no cálculo de fluxos iónicos em solução e ii) a modelação de um vaso agitado onde ocorre a permuta iónica em descontínuo. Embora não

tenha sido calculada a solução numérica do modelo, a sua derivação fez parte do trabalho desta tese.

### 3.5.1 Equações de Nernst-Planck

O modelo de Nernst-Planck permite descrever os fluxos das espécies iónicas no processo de permuta iónica. O fluxo dos contra-íons A e B na solução pode ser descrito como (Helfferich, 1995):

$$J_A = -D_A \left( \frac{\partial q_A}{\partial r} \right) - D_A z_A q_A \frac{F}{\Re T} \left( \frac{\partial \phi}{\partial r} \right) \quad (67)$$

$$J_B = -D_B \left( \frac{\partial q_B}{\partial r} \right) - D_B z_B q_B \frac{F}{\Re T} \left( \frac{\partial \phi}{\partial r} \right) \quad (68)$$

onde  $D_A$  e  $D_B$  são os coeficientes de autodifusão das espécies A e B,  $q_A$  e  $q_B$  são as concentrações molares na partícula,  $F$  é a constante de Faraday,  $\Re$  é a constante universal dos gases ideais,  $T$  é a temperatura absoluta,  $\phi$  é o potencial eléctrico e  $r$  é a posição radial.

O sistema tem que satisfazer a condição de electronegatividade e a não existência de corrente eléctrica, logo:

$$q_A z_A + q_B z_B = q_0 \quad (69)$$

$$z_A J_A + z_B J_B = 0 \quad (70)$$

onde  $q_0$  é a capacidade de permuta do sorvente. O gradiente de potencial eléctrico é eliminado substituindo as equações (67) e (68) na equação (70), resultando:

$$\frac{F}{\Re T} \frac{\partial \phi}{\partial r} = \frac{z_A (D_B - D_A)}{z_A q_A (z_A D_A - z_B D_B) + D_B z_B q_0} \frac{\partial q_A}{\partial r} \quad (71)$$

Substituindo a expressão anterior na equação (67), obtém-se a expressão que traduz o fluxo do ião A:

$$J_A = - \frac{D_A D_B (z_B^2 q_B + z_A^2 q_A)}{D_A z_A^2 q_A + D_B z_B^2 q_B} \left( \frac{\partial q_A}{\partial r} \right) \quad (72)$$

Esta equação pode ser reescrita na forma da primeira Lei de Fick, onde aparece um coeficiente de interdifusão,  $D_{AB}$ :

$$J_A = -D_{AB} \left( \frac{\partial q_A}{\partial r} \right), \quad \text{onde:} \quad D_{AB} \equiv \frac{D_A D_B (z_A^2 q_A + z_B^2 q_B)}{D_A z_A^2 q_A + D_B z_B^2 q_B} \quad (73)$$

Pode verificar-se que  $D_{AB}$  depende de  $D_A$ ,  $D_B$ , e da composição iónica do permutador, que varia ao longo do processo.

### Balanços materiais e condições fronteira

Nesta secção apresenta-se o modelo que traduz o comportamento de um vaso fechado onde ocorre uma permuta iónica em suspensão. As equações do modelo foram derivadas considerando as seguintes hipóteses: i) tanque agitado; ii) as partículas de permutador são esféricas; iii) existe resistência à transferência de massa no filme e no interior da partícula; iv) operação isotérmica; v) os co-íões não penetram nas partículas do permutador; vi) a solução tem comportamento ideal.

Os balanços materiais ao recipiente e a um elemento diferencial de volume com geometria esférica na partícula traduzem-se por:

$$\frac{dC_A}{dt} = -\frac{V_s}{V_L} \frac{d\bar{q}_A}{dt} \quad (74)$$

$$\left( \frac{\partial q_A}{\partial t} \right) = -\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 J_A) \quad (75)$$

onde  $V_s$  e  $V_L$  são os volumes das fases sólida e fluida, respectivamente. A concentração média da partícula é calculada por:

$$\bar{q}_A = \frac{3}{R^3} \int_0^R r^2 q_A dr \quad (76)$$

Estas equações diferenciais são sujeitas às seguintes condições inicial e fronteira:

$$t=0, \quad q_A = \bar{q}_A = 0 \quad \text{e} \quad C_A = C_{A0} \quad (77)$$

$$r = R, \quad q_A = q_{As} \quad (78)$$

$$r = 0, \quad \left( \frac{\partial q_A}{\partial r} \right) = 0 \quad (79)$$

A equação (77) indica que, no instante inicial, o ião A está apenas na solução, sendo a sua concentração  $C_{A0}$ ; a equação (78) define a concentração à superfície da partícula; e a equação (79) traduz a condição de ausência de fluxo através do centro da partícula.

A igualdade dos fluxos intraparticular e no filme tem que ser imposta à superfície da partícula, permitindo determinar a concentração na interface, identificada com o índice  $s$ .

$$\left( \frac{\partial q_A}{\partial r} \right)_{r=R} = \frac{k_f}{D_{AB}} (C_A - C_{As}) \quad (80)$$

onde  $k_f$  é o coeficiente de transferência de massa por convecção em torno da partícula. A relação entre as concentrações no sólido e no fluido é traduzida pela isotérmica, cuja modelação foi vista em pormenor nas secções anteriores.

## 4 Metodologia experimental

Este capítulo foca a parte experimental da dissertação e encontra-se dividido em quatro secções: inicialmente identificam-se os reagentes e materiais utilizados, segue-se uma breve descrição da operação de lavagem do material para evitar contaminação e sorção de mercúrio e cádmio nas superfícies, depois apresenta-se o procedimento experimental e termina-se com uma pequena exposição dos métodos analíticos utilizados.

### 4.1 Reagentes e soluções padrão de $\text{Hg}^{2+}$ e $\text{Cd}^{2+}$

Na Tabela 5, listam-se todos os reagentes usados, a empresa a quem foram adquiridos e a sua aplicação neste trabalho. O titanossilicato utilizado no trabalho (ETS-4) foi sintetizado no próprio laboratório onde este trabalho foi conduzido.

As soluções padrão de  $\text{Hg}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$  foram preparadas com água Mili-Q. Utilizando-se balões volumétricos com 2 L de capacidade, adicionaram-se cerca 2 mL de cada solução-mãe para que a concentração inicial de cada ião na solução seja cerca de 1 ppm.

Estudos anteriores confirmaram que a eficiência da permuta iónica é maior para valores de pH compreendidos entre 6,0 e 6,5 (Barreira *et al.*, 2009). Por essa razão, e porque estes pHs estão na gama dos valores encontrados nas águas superficiais que serão objecto de tratamentos terciários deste tipo, efectuou-se sempre a correcção do pH por adição de NaOH. É importante referir que a maior parte das bases comercializadas apresentam quantidades, mesmo que residuais, de mercúrio. Uma vez que as experiências de permuta iónica com interesse prático devem ser conduzidas com concentrações muito baixas de  $\text{Hg}^{2+}$ , essas contaminações afectariam os resultados.

**Tabela 5** – Reagentes/materiais usados durante a realização do trabalho experimental.

Reagente/Materiais	Empresa	Aplicação
Nitrato de Mercúrio (II) ( $1000 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ )	Spectrosol® BDH	Preparação da solução
Nitrato de Cádmio ( $1000 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ )	Spectrosol® BDH	Preparação da solução
Ácido Nítrico 65% (m/m)	Merck	Lavagem/ Análise $\text{Hg}^{2+}$
Cloreto de Estanho desidratado	Merck	Análise de $\text{Hg}^{2+}$
Hidróxido de Sódio	Merck	Preparação da Solução
Ácido Clorídrico 37% (m/m)	Merck	Análise de $\text{Hg}^{2+}$
ETS-4	CICECO/UA	Permutador iónico

## 4.2 Lavagem do material

No decorrer do trabalho experimental, a lavagem meticulosa do material é fundamental para a obtenção de resultados sem contaminações e sem perdas de solutos – catiões mercúrio e cádmio – uma vez que as suas concentrações são muito baixas, na ordem de 50 a 1000 ppb. Tanto os balões volumétricos como os frascos de recolha de amostras foram submetidos ao processo seguidamente explicado, por entrarem em contacto directo com as soluções. Desta forma consegue-se inactivar as paredes de vidro e reduzir a sorção dos catiões.

Numa primeira fase o material era lavado com detergente e água corrente, sendo seguidamente passado por água destilada. Os balões eram depois atestados com ácido nítrico a 2% (m/m) e permaneciam assim cerca de 24h. No caso dos frascos, estes eram atestados com ácido nítrico a 65% (m/m), ficando também com ácido cerca 24h. Posteriormente os frascos eram mergulhados numa solução de ácido nítrico a 25% (m/m), à temperatura ambiente, durante pelo menos 24h. Finalmente, todo o material era lavado com água Mili-Q (qualidade ultra-pura) e devidamente seco.

Na recolha das amostras, o material de filtração era sempre lavado com ácido nítrico 2% (m/m) e depois passado por abundante água Mili-Q, sendo por fim lavado com um pouco da própria solução, antes de recolher cada amostra.

## 4.3 Procedimento experimental

Na realização das experiências, as concentrações iniciais de  $\text{Hg}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$  foram fixadas, variando-se apenas a massa de ETS-4 adicionado. Pode consultar-se na Tabela 6 as condições experimentais para cada experiência. Depois de preparada a solução, iniciava-se a agitação do balão volumétrico e retiraram-se duas amostras para medir rigorosamente a concentração inicial de mercúrio e cádmio, perfazendo um volume total de cerca de 30 mL. A agitação da solução era mantida constante, usando placa de agitação magnética a cerca de 900 rpm, a temperatura média era 22 °C e o pH era fixado entre 6,00 – 6,50. Eram recolhidas novas amostras passados quatro, seis e sete dias, para os sistemas binários e oito e nove dias para o sistema ternário de forma a confirmar se já se atingira o estado estacionário.

Na amostragem foi utilizada uma seringa com um tubo acoplado para facilitar a recolha da solução do balão volumétrico (Figura 3). Antes de se introduzir a solução no frasco de amostras (Schott, 25 mL), esta era passada através da unidade de filtração (Swinnex, 47 mm) mostrada na



**Figura 3** – Balão volumétrico com solução de  $\text{Hg}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$ , seringa para recolha de amostras e unidade de filtração usada nas experiências.

Figura 3 contendo uma membrana de acetato de celulose (Milipore) com poros de  $0.45\ \mu\text{m}$ , cujo objectivo era separar o ETS-4 da solução a analisar, para se parar a permuta iónica. Tanto a membrana de celulose como o suporte de filtração eram previamente humedecidos com água acidificada de modo a diminuir as sorção dos metais. Finalmente, adicionavam-se às amostras cerca de  $20\ \mu\text{L}$  de  $\text{HNO}_3$  2% (m/m) para assegurar que todo o metal na solução está na forma  $\text{Hg}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$ . As amostras eram guardadas de imediato no frigorífico até serem analisadas.

As experiências de cinética foram realizadas de maneira semelhante às de equilíbrio, com a diferença da recolha de amostras ao longo do tempo.

**Tabela 6** – Condições experimentais para cada experiência realizada.

Massa de ETS (mg)	Concentração Inicial (ppb)		Massa de ETS (mg)	Concentração Inicial (ppb)	
	$\text{Hg}^{2+}$	$\text{Cd}^{2+}$		$\text{Hg}^{2+}$	$\text{Cd}^{2+}$
26,04	985,74	902,17	51,16	1005,25	925,61
12,95	1025,90	931,50	65,41	951,02	976,12
9,37	1010,16	980,44	5,06	989,40	968,44
10,83	1003,41	945,05	39,85	998,36	960,91
13,54	962,36	917,64	9,99	934,45	956,57
18,20	980,69	943,97	15,04 <sup>a)</sup>	962,00	962,21
25,54	977,00	881,30	52,41 <sup>a)</sup>	937,02	884,74
25,87	909,70	896,50			

a) Condições exp. para cinética.

#### 4.4 Análise de mercúrio e cádmio

Dada a importância das análises dos catiões cádmio(II) e mercúrio(II), apresenta-se seguidamente uma breve descrição dos métodos utilizados na sua quantificação, dado o limite de

páginas deste documento. A medição do mercúrio foi realizada pelo autor desta dissertação no laboratório onde desenvolveu o trabalho experimental, enquanto as análises de cádmio foram efectuadas no Laboratório Central de Análises (LCA) da Universidade de Aveiro.

**Análise de mercúrio.** A quantificação de mercúrio nas amostras foi realizada por espectrofotometria de fluorescência atómica com vapor a frio (CVAFS). A fluorescência atómica ocorre quando um átomo que excitado, i.e. num estado electrónico de maior energia, volta para o seu estado fundamental emitindo radiação fluorescente. A CVAFS é um dos métodos analíticos da fluorescência atómica (AFS) utilizado na quantificação de metais pesados voláteis, como o mercúrio, cuja pressão de saturação baixa (0,266 Pa a 298 K) permite a medição de vapor à temperatura ambiente, ao contrário de outros métodos de AFS que necessitam de uma fonte (ex. chama).

Os átomos de mercúrio são excitados por uma luz ultravioleta a 253,7 nm e fluorescem quando regressam ao estado fundamental. Ao contrário da radiação de excitação que é direccionada, a fluorescência é omnidireccional e por isso pode ser detectada usando-se um fotomultiplicador ou fotodíodos de UV. O CVAFS utilizado neste trabalho encontra-se na Figura 4. No Anexo 3 encontra-se informação mais detalhada sobre o equipamento utilizado bem como do seu manuseamento.



**Figura 4** – Espectrofotómetro de fluorescência atómica com vapor a frio usado na determinação de mercúrio.

**Análise de cádmio.** Para se determinar a concentração de cádmio nas soluções utilizou-se um espectrómetro de massa com fonte indutiva de plasma (ICP-MS) com um nebulizador Burgener e cones de Níquel existente no LCA/UA. O ICP-MS (Figura 5) é um equipamento bastante usado na quantificação de elementos presentes em diversas amostras. Cerca de 90% dos elementos podem ser determinados com limites de detecção na gama de 0,1 a 0,001  $\mu\text{g/L}$  em



soluções aquosas. Divide-se essencialmente em cinco partes: introdução de amostras, ICP (fonte de iões), interface (focalização), sistema analisador e sistema de detecção de iões. O plasma é constituído por uma nuvem quente de árgon (6000-10000 K) e parcialmente ionizada. No sistema analisador, os iões são isolados e os elementos reconhecidos de acordo com a sua massa/carga e a sua concentração é determinada proporcionalmente ao número de iões.



**Figura 5** - Espectrómetro de massa com fonte indutiva de plasma usado na quantificação de cádmio.



## 5 Resultados

Este capítulo reúne os resultados principais obtidos nesta dissertação. Na primeira secção mostra-se a modelação efectuada utilizando dados de equilíbrio de permuta iónica da literatura, onde se testaram os principais modelos descritos no capítulo anterior. Seguidamente apresentam-se os pontos experimentais medidos neste trabalho, de equilíbrio e cinética, bem como a modelação efectuada. Os programas (Matlab R2007a) que foram desenvolvidos neste trabalho encontram-se listados nos Anexo 4

### 5.1 Modelação de dados da literatura

Nesta secção encontram-se os principais resultados obtidos para a modelação efectuada neste trabalho com dados experimentais tirados da literatura. Como se referiu no Capítulo 3, as abordagens estudadas pertencem aos grupos I e III, nomeadamente à lei de acção das massas e ao modelo heterogéneo. Os resultados são comparados com os obtidos para o caso ideal. Apresenta-se o comportamento de misturas ternárias, cujo equilíbrio foi estimado a partir dos parâmetros optimizados para os diversos binários. Os sistemas analisados são  $\text{K}^+-\text{Na}^+/\text{Clinoptilolite}$ ,  $\text{Ca}^{2+}-\text{K}^+/\text{clinoptilolite}$ ,  $\text{Mg}^{2+}-\text{Na}^+/\text{Amberjet 1500H}$ ,  $\text{Ca}^{2+}-\text{Na}^+/\text{Clinoptilolite}$ ,  $\text{Ca}^{2+}-\text{Na}^+/\text{Amberjet 1500H}$ ,  $\text{Ca}^{2+}-\text{Mg}^{2+}/\text{Amberjet 1500H}$ ,  $\text{Ca}^{2+}-\text{Na}^+-\text{K}^+/\text{Clinoptilolite}$  e  $\text{Ca}^{2+}-\text{Mg}^{2+}-\text{Na}^+/\text{Amberjet 1500H}$  (Pabalan, 1994; Pabalan e Bertetti, 1999; Vo e Shallcross, 2005a). A função objectivo adoptada em todos os cálculos foi a seguinte:

$$\mathfrak{R} = \frac{1}{N-1} \sum_i^N \left( \frac{y_i^{\text{calc}} - y_i^{\text{exp}}}{y_i^{\text{exp}}} \right)^2 \quad (81)$$

Na Figura 6 mostram-se os resultados obtidos para o equilíbrio do sistema  $\text{K}^+-\text{Na}^+/\text{clinoptilolite}$  a 0,05 N (dados de Pabalan e Bertetti (1999)), em coordenadas  $x_{\text{K}^+}$  versus  $y_{\text{K}^+}$ , pela lei de acção das massas para os três casos seguintes: i) modelo ideal nas fases líquida e sólida (ID); desvios à idealidade no líquido com a equação de Debye-Hückel (DH) e no permutador com Wilson (WL); iii) não-idealidade no líquido calculada pelo modelo de Pitzer (PT) e no sólido com Wilson (WL). Nestes dois casos efectuou-se a optimização simultânea da constante de equilíbrio e dos dois parâmetros da equação de Wilson,  $\Lambda_{12}$  e  $\Lambda_{21}$ . Os resultados obtidos estão patentes na Tabela 7 e mostram, tal com se vê pela Figura 6, que o modelo ideal origina piores resultados

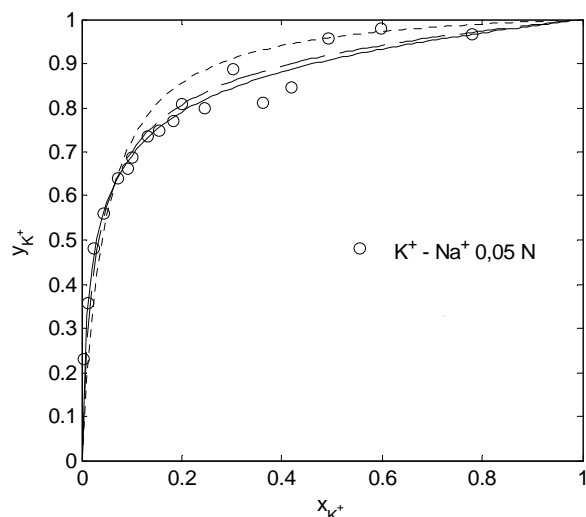
**Tabela 7** – Resultados obtidos por diferentes modelos para o sistema  $\text{K}^+ - \text{Na}^+/\text{Clinoptilolite}$  a 0,05 N. Dados experimentais de Pabalan e Bertetti (1999).

Grupo	Abordagem	Modelos de		$K_B^A$	Parâmetros de Wilson		$\mathfrak{R}$
		$\gamma$	$\bar{\gamma}$		$\Lambda_{12}$	$\Lambda_{21}$	
Lei de acção das massas	ID	-----	-----	23,77	-----	-----	0,1056
	Ajuste dos 3 parâmetros	PT	WL	25,60	2,8590	0,4799	0,0128
		DH	WL	30,44	2,1625	1,3424	0,0011
		PT	WL	39,67	0,7884	3,6851	0,0022
	IO	PT	WL	34,39	1,1625	2,5746	0,0018
Heterogéneo	ML	-----	-----	52,81 0,1122	$p_1 = 0,8662$		0,08

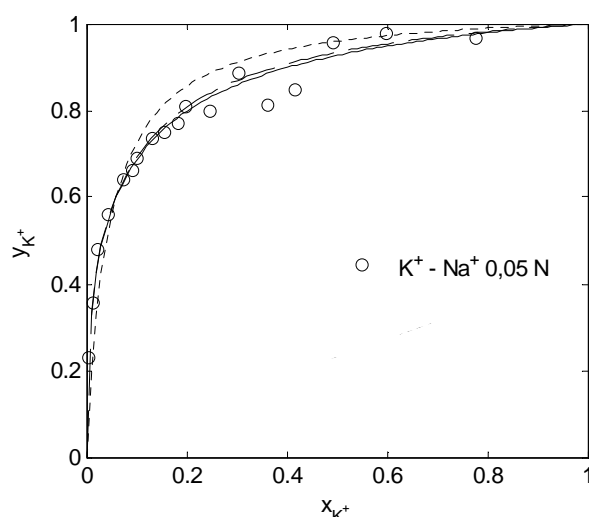
( $\mathfrak{R}_{\text{ID}} = 0,1056$ ), o que já era espectável, e que a combinação DH-WL proporciona uma melhor representação do equilíbrio do que o par PT-WL:  $\mathfrak{R}_{\text{DH+WL}} = 0,0011$  *versus*  $\mathfrak{R}_{\text{PT+WL}} = 0,0128$ . É interessante constatar que o modelo de Debye-Hückel contribui para melhores resultados globais, o que geralmente não acontece para a maioria dos sistemas publicados na literatura (Shallcross *et al.*, 1988; Vo e Shallcross, 2005b). Isto pode ser explicado pelo facto de a solução ser diluída – força iónica ~0.05 molal – estando dentro do seu intervalo de validade ( $I_{\text{DH}} < 0,1$  molal).

Na Figura 7 mostram-se as isotérmicas calculadas para o mesmo sistema ( $\text{K}^+ - \text{Na}^+/\text{clinoptilolite}$ ; 0,05 N), onde se recorreu às abordagens de Gaines e Thomas (1953) (GT) e de Ioannidis *et al.* (2000) (IO) para determinar a constante de equilíbrio e os desvios à idealidade na clinoptilolite segundo Wilson; os coeficientes de actividade na solução foram estimados pela equação de Pitzer. Mostra-se uma vez mais a isotérmica ideal. A representação conseguida pelas duas abordagens é muito semelhante, pois as isotérmicas estão praticamente sobrepostas e os valores de  $\mathfrak{R}$  são similares: 0,0022 e 0,0018 (ver Tabela 7). Este resultado é importante e comprova a validade da abordagem de IO, que vai ser útil para os sistemas  $\text{Hg}^{2+} - \text{Na}^+/\text{ETS-4}$  e  $\text{Cd}^{2+} - \text{Na}^+/\text{ETS-4}$  estudados neste trabalho, uma vez que não possuímos dados experimentais em no intervalo de fracções molares de 0 a 1.

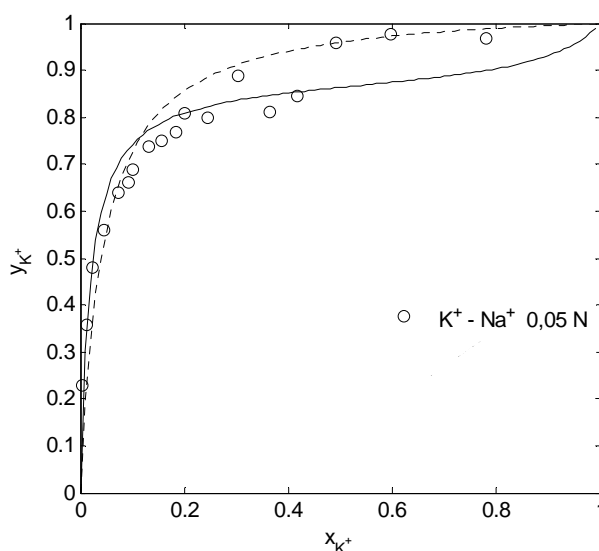
É importante realçar que os parâmetros de Wilson patentes na Tabela 7 para os quatro cálculos de equilíbrio de permuta iónica efectuados atrás são bastante diferentes uns dos outros:  $\Lambda_{12} = 2,8590$ ; 2,1625; 0,7884 e 1,1625 e  $\Lambda_{21} = 0,4799$ ; 1,3424; 3,6851 e 2,5746. No entanto, em conjunto com a constante de equilíbrio ajustada, cada um dos tripletos ajustados ( $K_B^A, \Lambda_{12}, \Lambda_{21}$ ) funcionam genericamente bem.



**Figura 6** – Isotérmicas para  $\text{K}^+\text{-Na}^+$ /clinoptilolite a 0,05 N: modelo ID (- - -); lei de acção das massas: PT+WL (- . -) e DH+WL (—). Dados, Pabalan e Bertetti (1999).



**Figura 7** – Isotérmicas para  $\text{K}^+\text{-Na}^+$ /clinoptilolite a 0,05 N: modelo ID (- - -); lei acção das massas com PT+WL, segundo abordagens de GT (- . -) e IO (—) . Dados, Pabalan e Bertetti (1999).

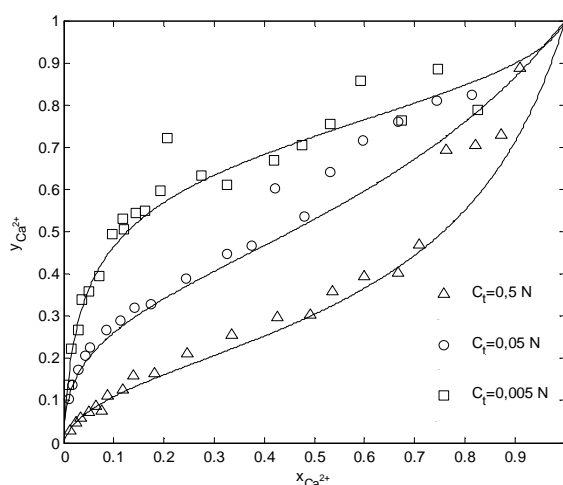


**Figura 8** – Resultados obtidos pelos modelos ID (- - -) e de ML (—) para o sistema  $\text{K}^+\text{-Na}^+$ /clinoptilolite a 0,05 N. Dados experimentais de Pabalan e Bertetti ((1999).

Na Figura 8 comparam-se o modelo ideal com o modelo heterogéneo de Melis *et al.* (1995) (ML) para os mesmos dados experimentais de trás,  $\text{K}^+\text{-Na}^+$ /clinoptilolite 0,05 N. Os parâmetros ajustados estão na Tabela 7 e permitem concluir que o permutador possui alguma heterogeneidade, pois contém 86,62% de grupos funcionais com  $K_{B,1}^A = 52,81$  e 13,38% de grupos com  $K_{B,2}^A = 0,1122$ . Uma vez mais, e sem surpresa, o modelo ideal origina piores resultados do que o modelo de ML,  $\mathfrak{R}_{\text{ID}} = 0,1056$  e  $\mathfrak{R}_{\text{ML}} = 0,08$ . No entanto, ML não atinge o mesmo nível de representação do equilíbrio conseguido pelas quatro abordagens estudadas nos

parágrafos anteriores, muito embora contenha o mesmo número de parâmetros (três). Para terminar a análise destes resultados, é interessante salientar que a constante de equilíbrio média calculada pela equação (61) vale  $\bar{K}_B^A = 23,17$  ou seja, está próximo do valor obtido pelo modelo ideal,  $\bar{K}_B^A = 23,77$  e na mesma ordem de grandeza dos valores obtidos pelos outros métodos,  $K_B^A \in [25,60; 39,67]$ .

Na Figura 9 mostra-se a modelação dos dados de Pabalan e Bertetti (1999) para o sistema  $\text{Ca}^{2+}\text{-Na}^+$ /Clinoptilolite a 0,005, 0,05 e 0,5 N, onde se pretendeu avaliar a capacidade preditiva da lei de acção das massas. Usaram-se as equações de Pitzer e Wilson para os coeficientes de actividade na solução e na fase sólida, respectivamente. Os três parâmetros,  $K_B^A$ ,  $\Lambda_{12}$  e  $\Lambda_{21}$ , foram ajustados aos dados experimentais de 0,005 N, tendo sido seguidamente utilizados na previsão das isotérmicas para 0,05 e 0,5 N. A constante de equilíbrio obtida foi  $K_B^A = 0,1297$ . Os resultados mostram que o modelo exibe uma boa capacidade de previsão, permitindo traduzir os andamentos dos pontos às outras duas concentrações, em particular a 0,5 N.



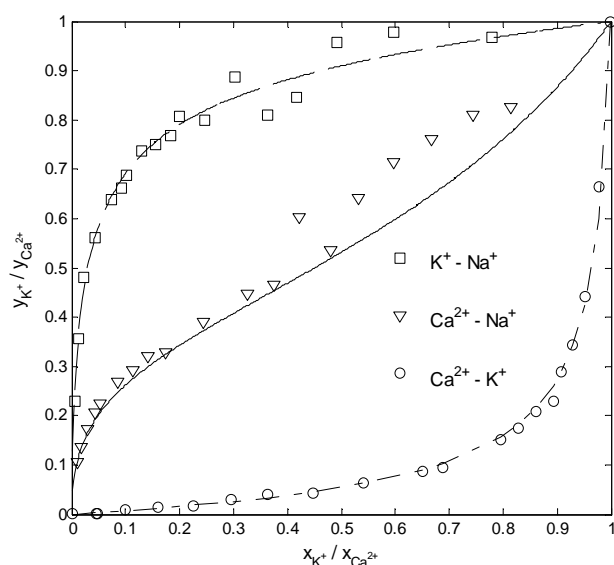
**Figura 9** – Resultados calculados para o sistema  $\text{Ca}^{2+}\text{-Na}^+$ /Clinoptilolite com a lei de acção das massas, usando as equações de PT e WL. A curva para 0,005 N foi correlacionada e as curvas para 0,05 e 0,5 N foram previstas. Dados exp. de Pabalan e Bertetti (1999).

Seguidamente pretende-se estudar o equilíbrio de permuta iónica de sistemas multi-componente a partir do conhecimento dos parâmetros dos binários envolvidos, nomeadamente  $K_B^A$ ,  $\Lambda_{12}$  e  $\Lambda_{21}$  (WL). Usou-se sempre PT e WL. Os sistemas ternários escolhidos são  $\text{Ca}^{2+}\text{-Na}^+\text{-K}^+$ /clinoptilolite e  $\text{Ca}^{2+}\text{-Mg}^{2+}\text{-Na}^+$ /Amberjet 1500H, pelo que se estudaram primeiramente os pares  $\text{Ca}^{2+}\text{-Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}\text{-K}^+$  e  $\text{Na}^+\text{-K}^+$  em clinoptilolite e  $\text{Ca}^{2+}\text{-Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}\text{-Na}^+$  e  $\text{Mg}^{2+}\text{-Na}^+$  em Amberjet 1500H. Os dados experimentais são de Pabalan (1994), Pabalan e Bertetti (1999) e Vo e Shallcross (2005a).

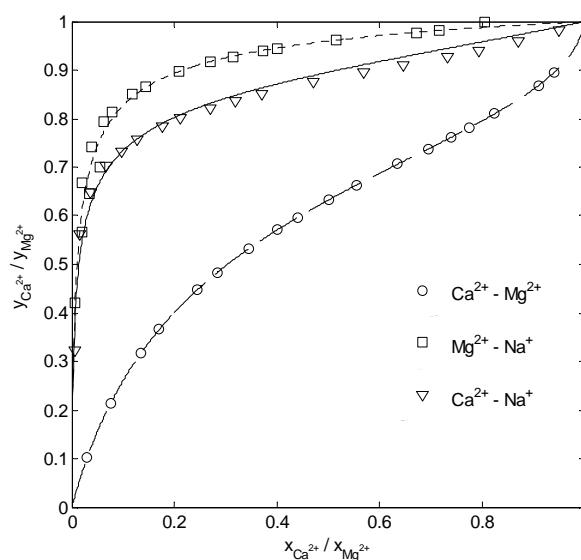
Os resultados calculados para os sistemas binários estão patentes nas Figuras 10 e 11 e na Tabela 8, podendo verificar-se que traduzem genericamente muito bem o andamento dos pontos experimentais e originam valores baixos de  $\mathfrak{R}$ , entre  $2,57 \times 10^{-6}$  e 0,036. Representou-se na Figura 12, a título de exemplo, os valores dos coeficientes de selectividade corrigidos,  $K_{aB}^A$ , do sistema  $\text{Ca}^{2+}\text{-Mg}^{2+}$ /Amberjet 1500H 0,10 N. Como se pode verificar, a variação é muito significativa ( $K_{aB}^A$  entre 0,31 e 14,39), pelo que a introdução de coeficientes de actividade na fase sólida é fundamental para se obter bons resultados; repare-se que a constante termodinâmica vale  $K_B^A = 3,306$  neste caso (ver Tabela 8).

**Tabela 8** – Principais resultados relativos ao estudo dos sistemas binários existentes em  $\text{Ca}^{2+}\text{-Mg}^{2+}\text{-Na}^+$ /Amberjet 1500H e  $\text{Ca}^{2+}\text{-Na}^+\text{-K}^+$ /clinoptilolite.

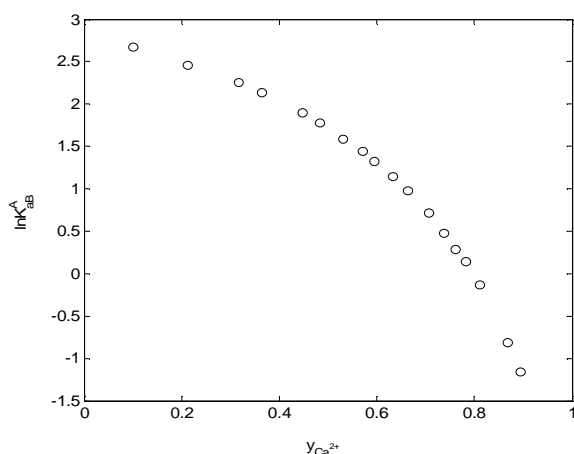
Sistema	Conc.	$K_B^A$	Parâmetros de Wilson		$\mathfrak{R}$	Dados Experimentais
			$\Lambda_{12}$	$\Lambda_{21}$		
$\text{Ca}^{2+} - \text{Mg}^{2+}$	0,10 N	3,306	4,2537	0,3578	$2,57 \times 10^{-6}$	(Vo e Shallcross, 2005a)
$\text{Ca}^{2+} - \text{Na}^+$		7,935	2,9314	0,3411	0,0012	
$\text{Mg}^{2+} - \text{Na}^+$		11,320	2,0943	0,2310	0,0015	
$\text{Ca}^{2+} - \text{Na}^+$	0,05 N	11,299	0,3752	4,7559	0,0029	(Pabalan, 1994; Pabalan e Bertetti, 1999)
$\text{K}^+ - \text{Na}^+$		26,894	2,1562	1,3476	0,0011	
$\text{Ca}^{2+} - \text{K}^+$		$2,014 \times 10^{-4}$	0,4039	4,2496	0,0360	



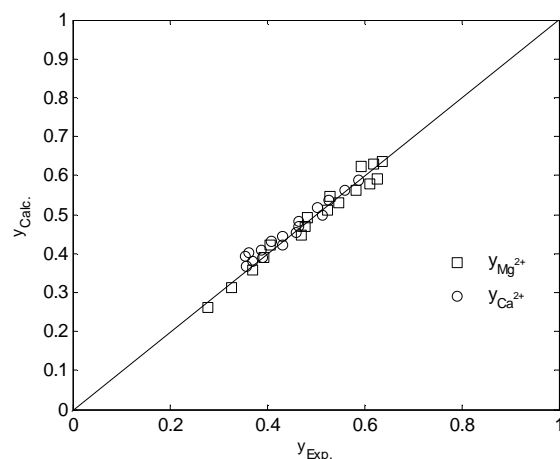
**Figura 10** – Resultados calculados com a lei de acção das massas (PT e WL) para os sistemas  $\text{K}^+\text{-Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}\text{-Na}^+$  e  $\text{Ca}^{2+}\text{-K}^+$  0,05 N em clinoptilolite. Pontos exp. de Pabalan (1994) e Pabalan e Bertetti (1999).



**Figura 11** – Resultados calculados com a lei de acção das massas (PT e WL) para os sistemas  $\text{Ca}^{2+}\text{-Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}\text{-Na}^+$  e  $\text{Ca}^{2+}\text{-Na}^+$  0,10 N em Amberjet 1500H. Pontos exp. de (Pabalan, 1994; Pabalan e Bertetti, 1999; Vo e Shallcross, 2005a).



**Figura 12** – Coeficientes de selectividade corrigidos calculados para o sistema  $\text{Ca}^{2+}$ - $\text{Mg}^{2+}$  0,10 N em Amberjet 1500H. Dados de equilíbrio de (Pabalan, 1994; Pabalan e Bertetti, 1999; Vo e Shallcross, 2005a)).



**Figura 13** – Resultados estimados *versus* exp. para o sistema ternário  $\text{Ca}^{2+}$ - $\text{Mg}^{2+}$ - $\text{Na}^{+}$  0,10 N em Amberjet 1500H. Lei de acção das massas (DH e WL). Dados exp. de (Pabalan, 1994; Pabalan e Bertetti, 1999; Vo e Shallcross, 2005a)).

Na Figura 13 mostram-se os resultados calculados para o equilíbrio ternário do sistema  $\text{Ca}^{2+}$ - $\text{Mg}^{2+}$ - $\text{Na}^{+}$ /Amberjet 1500H 0,10 N utilizando a lei acção das massas combinada com os modelos de Pitzer e Wilson. Estão representadas as fracções molares de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  estimadas em função dos valores experimentais tirados da literatura. Pode-se concluir que os resultados são muito bons, uma vez que os pontos estão praticamente dispostos em cima da diagonal, sem uma tendência sistemática digna de registo. Desta forma comprova-se a capacidade preditiva da lei de acção das massas, quando se utilizam modelos precisos para a não idealidade das duas fases e bons parâmetros para os sistemas binários envolvidos.

## 5.2 Resultados experimentais e sua modelação

Apresentam-se nesta secção os resultados experimentais de equilíbrio e as curvas de remoção medidas neste trabalho para os sistemas aquosos contendo  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  e  $\text{Na}^{+}$ . Começa-se pelas isotérmicas obtidas e respectiva modelação e termina-se com a apresentação de algumas curvas de remoção. Por falta de tempo, não foi possível resolver as equações do modelo para os resultados de cinética, embora a sua derivação tenha sido parte integrante do trabalho da dissertação (ver secção 3.5).

### 5.2.1 Equilíbrio binário e ternário

Nas Figura 14 mostra-se a isotérmica do sistema aquoso  $\text{Cd}^{2+}$ - $\text{Na}^{+}$ /ETS-4 representada em termos de fracções molares de cádmio(II). Os pontos representados por círculos negros foram

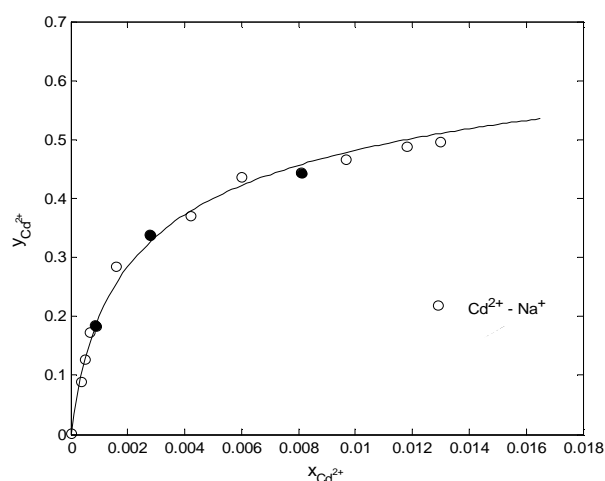


medidos neste trabalho, enquanto os brancos foram tirados de Barreira *et al.* (2009) para a mesma temperatura e pH. Da figura conclui-se que o procedimento experimental utilizado está validado. O conjunto total de pontos foi utilizado para otimizar a constante de equilíbrio e os parâmetros de Wilson, usando-se a lei de acção das massas. Os resultados encontram na Tabela 9. Na Figura 15 estão representados os pontos de equilíbrio medidos neste trabalho para o binário  $\text{Hg}^{2+}$ - $\text{Na}^+$ /ETS-4 e a modelação com a lei de acção das massas (DH+WL). Os resultados obtidos são bons e estão listados na Tabela 9.

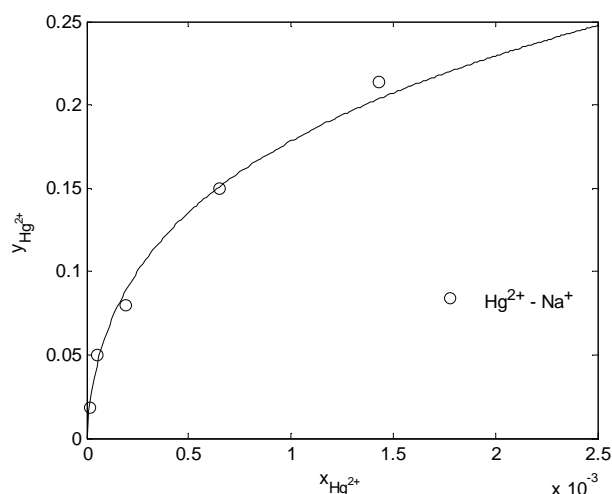
Em ambos os sistemas o pH escolhido para a realização das experiências encontra-se entre 6,00-6,50, pois de estudos anteriores sabe-se que a taxa de remoção dos cátions mercúrio(II) e cádmio(II) é mais elevada nesta gama, dada a ausência de competição com os iões  $\text{H}^+$  existentes na solução para pHs mais baixos (Lopes *et al.*, 2010).

Os parâmetros de Wilson e as constantes de equilíbrio utilizados na lei de acção das massas foram determinados pelo método de Ioannidis *et. al* (2000), discutido na secção 3.4.1, uma vez que os pontos experimentais disponíveis estão longe de varrer toda a gama de concentrações. Nestas circunstâncias, o método de Gaines e Thomas (1953) não é aplicável.

Seguidamente mostram-se os resultados do equilíbrio de permuta iónica para o sistema ternário  $\text{Cd}^{2+}$ - $\text{Hg}^{2+}$ - $\text{Na}^+$ /ETS-4. Na Figura 16 foram lançadas em gráfico as fracções molares calculadas dos cátions cádmio e mercúrio em função dos seus valores experimentais. A figura



**Figura 14** – Resultados experimentais e calculados para o equilíbrio do sistema  $\text{Cd}^{2+}$ - $\text{Na}^+$ /ETS-4. Lei de acção das massas com DH e WL. (pontos a negro, esta tese; brancos, Barreira *et al.* (2009)).

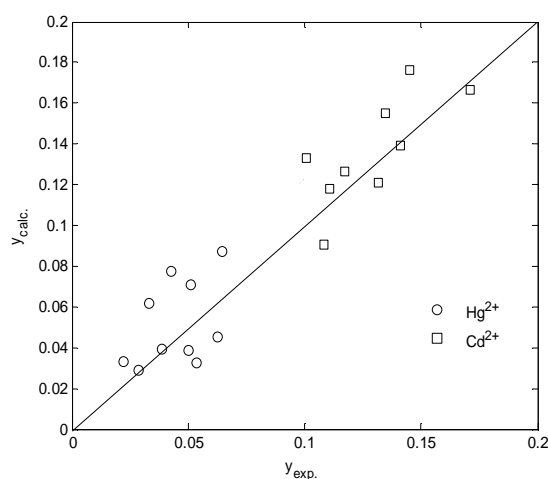


**Figura 15** – Resultados experimentais e calculados para o equilíbrio do sistema  $\text{Hg}^{2+}$ - $\text{Na}^+$ /ETS-4. Lei de acção das massas com DH e WL.

**Tabela 9** – Parâmetros calculados para as isotérmicas dos sistemas  $\text{Ca}^{2+}$ - $\text{Na}^+$  e  $\text{Hg}^{2+}$ - $\text{Na}^+$  com ETS-4. Lei de acção das massas com coeficientes de actividade de DH e WL.

Sistema	$K_B^A$	Parâmetros de Wilson		$\mathfrak{R}$
		$\Lambda_{12}$	$\Lambda_{21}$	
$\text{Cd}^{2+}$ - $\text{Na}^+$	30,6638	6,8765	0,1454	0,0954
$\text{Hg}^{2+}$ - $\text{Na}^+$	6,3407	0,1924	5,1969	0,0087

mostra uma dispersão significativa dos pontos experimentais em torno da diagonal, sem no entanto se evidenciar nenhuma tendência sistemática. É contudo essencial que se realizem mais experiências e numa vasta gama de concentrações, para que os resultados da modelação sejam precisos e representativos do equilíbrio ternário em causa.



**Figura 16** – Resultados estimados *versus* experimentais para o sistema ternário em estudo neste trabalho,  $\text{Cd}^{2+}$ - $\text{Hg}^{2+}$ - $\text{Na}^+$ /ETS-4. Modelação: lei de acção das massas (DH e WL).

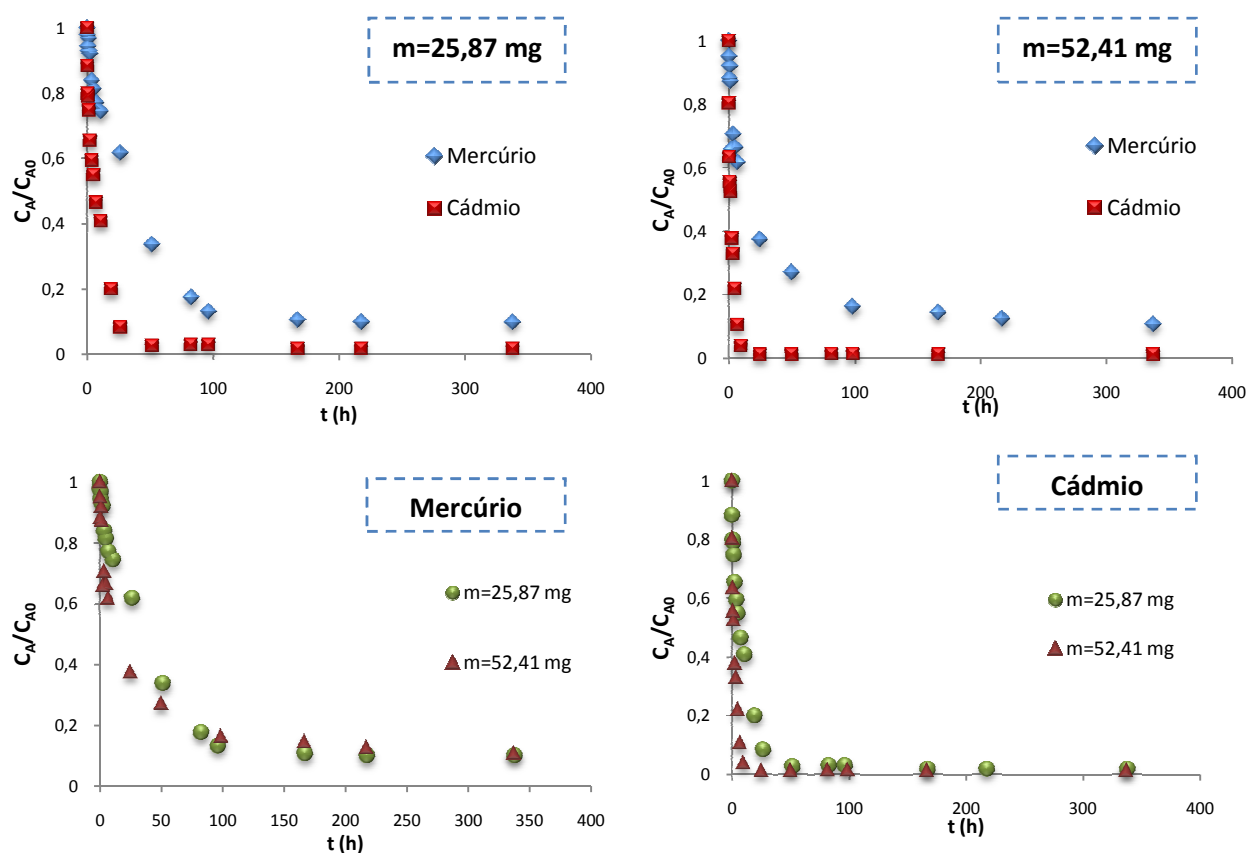
### 5.2.2 Curvas cinéticas de remoção

Foram realizadas duas experiências em descontínuo com massas de ETS-4 diferentes, com concentrações (ppb) de  $\text{Hg}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$  iniciais iguais e a pH 6,00 - 6,50 (ver Tabela 6). As curvas de remoção encontram-se na Figura 17 na forma de concentração normalizada *versus* tempo (h). Os resultados estão representados graficamente para a mesma massa e para o mesmo sistema, de forma a serem analisados com mais pormenor.

Da análise dos gráficos verifica-se que o andamento das curvas é semelhante, evidenciando as duas fases de uma curva de remoção típica: mais rápida no início e evoluindo lentamente até atingir o patamar de equilíbrio. Relativamente à competição entre o mercúrio e o

cádmio, verifica-se uma maior afinidade do ETS-4 para o cádmio que, por exemplo, para uma massa de 25,87 mg consegue uma taxa de remoção de 90% nas primeiras 24 horas e de 98% no equilíbrio, enquanto a eliminação do mercúrio para a mesma massa chega apenas aos 90% no equilíbrio. A selectividade calculada atinge um valor de cerca de 8. Avaliando o efeito da massa de ETS-4 adicionada, através da Figura 17 pode-se conferir que a velocidade de remoção é superior para massa mais elevada, mas a quantidade de catião metálico removido é praticamente igual. Importa destacar que a massa tem um impacto muito mais forte na velocidade de permuta do cádmio(II).

É de salientar a elevada capacidade de permuta do ETS-4. Como se pode verificar através dos gráficos da Figura 17, são necessárias apenas algumas horas para remover mais de 90 % de  $\text{Cd}^{2+}$  e 80% de  $\text{Hg}^{2+}$  de uma solução contendo uma concentração inicial de cerca de 900 ppb de cada catião metálico. Mesmo utilizando quantidades pequenas de ETS, de cerca de 5 mg (Tabela 6), observou-se uma remoção bastante significativa destes iões, o que confirma a grande capacidade de permuta iónica deste titanossilicato.



**Figura 17** – Concentração normalizada de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Hg}^{2+}$  versus tempo para duas massas de ETS-4 diferentes.



## 6 Conclusões

O objectivo desta dissertação foi estudar a permuta iónica, particularmente os aspectos relativos ao equilíbrio, tendo compreendido trabalho teórico e experimental.

Começou por se efectuar uma revisão bibliográfica com alguma profundidade, de forma a identificar os principais modelos e abordagens utilizados para representar as isotérmicas de sistemas binários e multicomponente. Este aspecto do trabalho foi fundamental, pois proliferam na literatura modelos empíricos e semi-empíricos, o que lhes retira capacidade preditiva. Mesmo a lei de acção das massas, vulgarmente conhecida e adoptada, não é frequentemente combinada com uma correcta tradução dos desvios à idealidade na fase sólida.

A revisão da literatura permitiu distinguir quatro tipos de abordagens: i) modelos baseados na lei de acção das massas, também designados de homogéneos; ii) modelos que traduzem a permuta iónica como um processo físico de adsorção, baseado na isotérmica de Langmuir; iii) modelos heterogéneos, segundo os quais os desvios à idealidade no permutador decorrem da existência de grupos funcionais diferentes, com energias de sorção distintos; iv) modelos empíricos ou adaptações directas de isotérmicas de adsorção com vista à mera correlação dos dados experimentais.

Neste trabalho compararam-se as abordagens dos grupos I e III, recorrendo-se a dados da literatura. Coligiram-se pontos de sistemas binários e ternários correspondentes, para se avaliar a capacidade de previsão dos modelos: com os parâmetros ajustados aos binários estimou-se o comportamento de misturas ternárias. Adoptaram-se as equações de Debye-Hückel e de Pitzer para os coeficientes de actividade da solução e a expressão de Wilson para a fase sólida.

Na aplicação da lei de acção das massas, os parâmetros envolvidos são as constantes de equilíbrio e os parâmetros da equação de Wilson que foram optimizados simultaneamente ou calculados por dois métodos alternativos: Gaines e Thomas (1953) (GT) e Ioannidis *et al.* (2000) (IO). Estes permitem obter a constante de equilíbrio a partir dos coeficientes de selectividade corrigidos experimentais. O primeiro, GT, obriga a conhecer a isotérmica em toda a gama de fracções molares no sólido, enquanto o segundo não. O estudo comparativo realizado permitiu concluir que as três metodologias de cálculo funcionam bem, produzindo resultados semelhantes. Este facto destaca com vantagem a abordagem mais recente de Ioannidis *et al.*, validando a sua aplicação. Concluiu-se também que os coeficientes de selectividade corrigidos dependiam muito da composição no permutador, o que torna necessário incluir os coeficientes de actividade nessa fase.

Relativamente à capacidade preditiva da lei de acção das massas, obtiveram-se bons resultados a partir dos parâmetros dos sistemas binários. A representação das fracções molares calculadas dos contra-íons no sólido em função dos respectivos valores experimentais origina uma disposição dos pontos praticamente ao longo da diagonal.

O modelo heterogéneo de Melis *et al.* (1985) foi também testado e, para o sistema estudado, originou piores resultados do que a lei de acção das massas (por optimização simultânea dos parâmetros ou por GT ou IO). Permitiu concluir que o permutador era efectivamente heterogéneo, com 86,62% de grupos funcionais de um tipo e 11,22% de outro. A média calculada das duas constantes de equilíbrio obtidas caiu no intervalo de valores encontrados pelos métodos anteriores.

Relativamente ao trabalho experimental, efectuaram experiências de permuta iónica com vista à remoção dos íons  $\text{Hg}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$  de soluções aquosas usando o titanossilicato microporoso ETS-4. O material sólido e as soluções foram mantidos em contacto sob agitação, a temperatura e pH fixos, sendo retiradas amostras para medir a concentração dos catiões em solução: o  $\text{Cd}^{2+}$  por espectrometria de massa com fonte indutiva de plasma e o  $\text{Hg}^{2+}$  por espectrofotometria de fluorescência atómica com vapor a frio.

Os resultados permitiram concluir que o ETS-4 exhibe uma elevada capacidade de remoção. Por exemplo, para uma massa de 25,87 mg consegue-se uma taxa de remoção de 98% de cádmio e de 90% de mercúrio.

Verificou-se que o ETS-4 é mais selectivo para o cádmio(II) do que para o mercúrio(II), uma vez que, partindo das mesmas concentrações iniciais, a remoção do primeiro é mais extensa. As curvas cinéticas de remoção medidas para misturas binárias com duas massas de ETS-4 confirmaram esta observação. As isotérmicas dos sistemas binários  $\text{Cd}^{2+}\text{-Na}^+/\text{ETS-4}$  e  $\text{Hg}^{2+}\text{-Na}^+/\text{ETS-4}$  modeladas pela lei de acção das massas permitiram chegar à mesma conclusão, pois a constante de equilíbrio referente ao  $\text{Cd}^{2+}$  é 4,8 vezes superior à do  $\text{Hg}^{2+}$ . A obtenção das constantes de equilíbrio e dos parâmetros da equação de Wilson foi feita segundo a abordagem de Ioannidis *et al.* (2000) em virtude de não se possuir a isotérmica em toda a gama de fracções molares.

A previsão do equilíbrio ternário  $\text{Cd}^{2+}\text{-Na}^+\text{-Hg}^{2+}/\text{ETS-4}$  foi efectuada, mas não produziu bons resultados. Embora as fracções de contra-íons estimadas *versus* os valores experimentais não evidenciem nenhum desvio sistemático, a dispersão em torno da diagonal é significativa. Este facto aconselha à realização de mais experiências para os sistemas  $\text{Hg}^{2+}\text{-Na}^+/\text{ETS-4}$  e  $\text{Cd}^{2+}\text{-Na}^+\text{-Hg}^{2+}/\text{ETS-4}$ .

## 7 Avaliação do trabalho realizado

**Objectivos realizados.** Os objectivos previstos para esta dissertação foram praticamente atingidos na totalidade. Foi conduzida uma pesquisa bibliográfica aprofundada sobre modelação do equilíbrio de permuta iónica, que permitiu sistematizar em quatro grupos os modelos existentes. Fizeram-se cálculos comparativos para dois desses grupos; o quarto grupo não tem interesse teórico, pois inclui apenas expressões empíricas e semi-empíricas. Este trabalho de revisão serviu de base para a redacção de um capítulo em livro nesta área da especialidade. Estudaram-se também os principais modelos para estimar os coeficientes de actividade em solução e na fase sólida. Foram realizadas experiências para medir pontos de equilíbrio de sistemas binários ( $\text{Cd}^{2+}$ - $\text{Na}^+$ /ETS-4 e  $\text{Hg}^{2+}$ - $\text{Na}^+$ /ETS-4) e ternário ( $\text{Cd}^{2+}$ - $\text{Hg}^{2+}$ - $\text{Na}^+$ /ETS-4) e efectuou-se a sua modelação. Mediram-se também curvas de remoção de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Hg}^{2+}$  de solução aquosa para diferentes massas de permutador. Todos os programas, sem excepção, utilizados nos cálculos desta tese foram desenvolvidos pelo autor (em Matlab R2007a).

**Limitações e trabalho futuro.** É necessário conduzir mais experiências de equilíbrio e de cinética. O número de pontos da isotérmica do sistema binário  $\text{Hg}^{2+}$ - $\text{Na}^+$ /ETS-4 é pequeno. São precisos mais dados, para que a constante de equilíbrio e os parâmetros do modelo de Wilson (por exemplo) sejam representativos. Só depois deste passo se poderá avançar para uma estimativa segura do equilíbrio ternário.

O pH deverá ser fixado com uma base que não introduza nenhum catião permutável. A sua pureza deve ser muito elevada e não pode estar contaminada com cádmio e mercúrio. Vestígios de outros iões interferem inevitavelmente com o equilíbrio, em virtude de se lidar com concentrações muito baixas de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Hg}^{2+}$ .

**Apreciação final.** No cômputo geral o trabalho realizado permitiu ao autor desenvolver e adquirir um conjunto de valências importantes na sua formação, nomeadamente: conduzir uma pesquisa bibliográfica e uma revisão crítica da literatura, programação em Matlab R2007a, modelação mais avançada, realização de trabalho laboratorial com estrito cumprimento de normas de segurança (dada a toxicidade dos materiais que se manipularam), aprendizagem dos princípios teóricos e de funcionamento de equipamento analítico mais avançado, apresentação e discussão regular do trabalho desenvolvido em reuniões internas de grupo.





## Referências

- Al Attar, L. e A. Dyer, *Sorption of uranium onto titanosilicate materials*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2001. **247**(1): p. 121-128.
- Argersinger, W. J., A. W. Davidson e O. D. Bonner, *Thermodynamics and ion exchange phenomena*. Kansas Acad. Trans., 1950. **53**: p. 404-410.
- ATSDR. <http://www.atsdr.cdc.gov/cercla/07list.html> - Agency for Toxic Substances & Disease Registry. 2010 Maio de 2010].
- Barreira, L. D., P. F. Lito, B. M. Antunes, M. Otero, Z. Lin, J. Rocha, E. Pereira, A. C. Duarte e C. M. Silva, *Effect of pH on cadmium (II) removal from aqueous solution using titanosilicate ETS-4*. Chemical Engineering Journal, 2009. **155**(3): p. 728-735.
- Bromley, L. A., *Thermodynamic properties of strong electrolytes in aqueous solutions*. Aiche Journal, 1973. **19**(2): p. 313-320.
- Carmona, M., J. Warchoń, A. d. Lucas e J. F. Rodriguez, *Ion-Exchange Equilibria of  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ , and  $\text{Cr}^{3+}$  Ions for  $\text{H}^{+}$  on Amberlite IR-120 Resin*. Journal of Chemical & Engineering Data, 2008. **53**(6): p. 1325-1331.
- Dabrowski, A., Z. Hubicki, P. Podkościelny e E. Robens, *Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method*. Chemosphere, 2004. **56**(2): p. 91-106.
- Debye, P. e E. Hückel, *The theory of electrolytes. I. Lowering of freezing point and related phenomena*. Physikalische Zeitschrift, 1923. **24**: p. 185-206.
- Dranoff, J. e L. Lapidus, *Equilibrium in Ternary Ion Exchange Systems*. Industrial & Engineering Chemistry, 1957. **49**(8): p. 1297-1302.
- DRE. <http://dre.pt> - Diário da República Electrónico. 2010 Maio 2010].
- Dyer, A., *An Introduction to Zeolite molecular sieves*. 1988, E.U.A.: John Wiley & Sons.
- Elprince, A. M. e K. L. Babcock, *Prediction of Ion-Exchange Equilibria in Aqueous Systems With More Than Two Counter-Ions*. Soil Science, 1975. **120**(5): p. 332-338.
- EPA. <http://www.epa.gov/mercury/roadmap.htm> - U. S. Environmental Protection Agency. 2010 Maio de 2010].
- Ferreira, A., *Síntese e Caracterização de Titanossilicatos Microporosos*. 1997, Tese de Doutoramento, Universidade de Aveiro.
- Ferreira, C., P. Jensen, L. Ottosen e A. Ribeiro, *Removal of selected heavy metals from MSW fly ash by the electrodialytic process*. Engineering Geology, 2005. **77**(3-4): p. 339-347.
- Ferreira, T. R., C. B. Lopes, P. F. Lito, M. Otero, Z. Lin, J. Rocha, E. Pereira, C. M. Silva e A. Duarte, *Cadmium(II) removal from aqueous solution using microporous titanosilicate ETS-4*. Chemical Engineering Journal, 2009. **147**(2-3): p. 173-179.
- Figueiredo, J. L. R., R.R., *Catálise Heterogénea*. 2 ed. 2007, Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian.
- Gaines, J. G. L. e H. C. Thomas, *Adsorption Studies on Clay Minerals. II. A Formulation of the Thermodynamics of Exchange Adsorption*. The Journal of Chemical Physics, 1953. **21**(4): p. 714-718.
- Helfferrich, F., *Ion exchange*. 1995, New York: Dover.

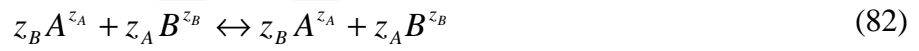
- Inglezakis, V. J., A. A. Zorpas, M. D. Loizidou e H. P. Grigoropoulou, *The effect of competitive cations and anions on ion exchange of heavy metals*. Separation and Purification Technology, 2005. **46**(3): p. 202-207.
- Ioannidis, S. e A. Anderko, *Equilibrium Modeling of Combined Ion-Exchange and Molecular Adsorption Phenomena*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2000. **40**(2): p. 714-720.
- Ioannidis, S., A. Anderko e S. J. Sanders, *Internally consistent representation of binary ion exchange equilibria*. Chemical Engineering Science, 2000. **55**(14): p. 2687-2698.
- Jones, L. e P. Atkins, *Chemistry: Molecules, Matter and Change* 2000, New York: Freeman.
- Kester, D. R. e R. M. Pytkowicz, *Theoretical model for the formation of ion-pairs in seawater*. Marine Chemistry, 1975. **3**(4): p. 365-374.
- Li, M., C. Feng, Z. Zhang, R. Zhao, X. Lei, R. Chen e N. Sugiura, *Application of an electrochemical-ion exchange reactor for ammonia removal*. Electrochimica Acta, 2009. **55**(1): p. 159-164.
- Lito, P. F., S. P. Cardoso, J. M. Loureiro e C. M. Silva, *Ion exchange equilibria and Kinetics*, in *Ion-Exchange Technology: Theory, Materials and Applications (Chapter 3)*, S. I. a. M. L. Eds., Editor. 2010, Springer (in preparation).
- Lopes, C. B., P. F. Lito, M. Otero, Z. Lin, J. Rocha, C. M. Silva, E. Pereira e A. C. Duarte, *Mercury removal with titanosilicate ETS-4: Batch experiments and modelling*. Microporous and Mesoporous Materials, 2008. **115**(1-2): p. 98-105.
- Lopes, C. B., M. Otero, J. Coimbra, E. Pereira, J. Rocha, Z. Lin e A. Duarte, *Removal of low concentration  $\text{Hg}^{2+}$  from natural waters by microporous and layered titanosilicates*. Microporous and Mesoporous Materials, 2007. **103**(1-3): p. 325-332.
- Lopes, C. B., M. Otero, Z. Lin, C. M. Silva, E. Pereira, J. Rocha e A. C. Duarte, *Effect of pH and temperature on  $\text{Hg}^{2+}$  water decontamination using ETS-4 titanosilicate*. Journal of Hazardous Materials, 2010. **175**(1-3): p. 439-444.
- Martínez, A. d. L., P. Cañizares e J. Z. Díaz, *Binary ion exchange equilibrium for  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  and  $\text{H}^+$  ions on amberlite IR-120*. Chemical Engineering & Technology, 1993. **16**(1): p. 35-39.
- Mehablia, M. A., D. C. Shallcross e G. W. Stevens, *Prediction of multicomponent ion exchange equilibria*. Chemical Engineering Science, 1994. **49**(14): p. 2277-2286.
- Meissner H, P., *Prediction of Activity Coefficients of Strong Electrolytes in Aqueous Systems*, in *Thermodynamics of Aqueous Systems with Industrial Applications*. 1980, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY: WASHINGTON, D. C. p. 495-511.
- Meissner, H. P. e C. L. Kusik, *Activity coefficients of strong electrolytes in multicomponent aqueous solutions*. Aiche Journal, 1972. **18**(2): p. 294-298.
- Melis, S., G. Cao e M. Morbidelli, *A New Model for the Simulation of Ion Exchange Equilibria*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1995. **34**(11): p. 3916-3924.
- Melis, S., J. Markos, G. Cao e M. Morbidelli, *Multicomponent equilibria on ion-exchange resins*. Fluid Phase Equilibria, 1996. **117**(1-2): p. 281-288.
- Novosad, J. e A. L. Myers, *Thermodynamics of ion exchange as an adsorption process*. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 1982. **60**(4): p. 500-503.
- Pabalan, R. T., *Thermodynamics of ion exchange between clinoptilolite and aqueous solutions of  $\text{Na}^+/\text{K}^+$  and  $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$* . Geochimica et Cosmochimica Acta, 1994. **58**(21): p. 4573-4590.

- Pabalan, R. T. e F. P. Bertetti, *Experimental and Modeling Study of Ion Exchange Between Aqueous Solutions and the Zeolite Mineral Clinoptilolite*. Journal of Solution Chemistry, 1999. **28**(4): p. 367-393.
- Pavel, C. C., K. Popa, N. Bilba, A. Cecal, D. Cozma e A. Pui, *The sorption of some radiocations on microporous titanosilicate ETS-10*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2003. **258**(2): p. 243-248.
- Petrus, R. e J. Warchol, *Ion exchange equilibria between clinoptilolite and aqueous solutions of  $\text{Na}^+/\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+/\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Na}^+/\text{Pb}^{2+}$* . Microporous and Mesoporous Materials, 2003. **61**(1-3): p. 137-146.
- Petrus, R. e J. K. Warchol, *Heavy metal removal by clinoptilolite. An equilibrium study in multi-component systems*. Water Research, 2005. **39**(5): p. 819-830.
- Pieroni, L. J. e J. S. Dranoff, *Ion exchange equilibria in a ternary system*. Aiche Journal, 1963. **9**(1): p. 42-45.
- Pitzer, K. S., *Thermodynamics of electrolytes. I. Theoretical basis and general equations*. The Journal of Physical Chemistry, 1973. **77**(2): p. 268-277.
- Pitzer, K. S., ed. *Ion-Interaction Approach: Theory and Data Correlation. In Activity Coefficients in Electrolyte Solutions*. second ed., ed. K. S. E. Pitzer. 1991, CRC Press: Boca Raton. 75-173.
- Popa, K., C. C. Pavel, N. Bilba e A. Cecal, *Purification of waste waters containing  $60\text{Co}^{2+}$ ,  $115\text{mCd}^{2+}$  and  $203\text{Hg}^{2+}$  radioactive ions by ETS-4 titanosilicate*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2006. **269**(1): p. 155-160.
- Robinson, R. A. e R. H. Stokes, *Electrolyte solutions*. Butterworths. 1923, London.
- Rocha, J. e M. W. Anderson, *Microporous titanosilicates and other novel mixed octahedral-tetrahedral framework oxides*. European Journal of Inorganic Chemistry, 2000(5): p. 801-818.
- Rorrer, G. L., *Removal of Heavy Metal Ions from Waste Water*. Encyclopedia of Environmental Analysis and Remediation, ed. R.A. Meyers. Vol. 4. 1998: Ed., John Wiley & Sons, Inc. 2102-2125.
- Shallcross, D. C., C. C. Herrmann e B. J. McCoy, *An improved model for the prediction of multicomponent ion exchange equilibria*. Chemical Engineering Science, 1988. **43**(2): p. 279-288.
- Shehata, F. A., A. M. El-Kamash, M. R. El-Sorougy e H. F. Aly, *Prediction of multicomponent ion-exchange equilibria for a ternary system from data of binary systems*. Separation Science and Technology, 2000. **35**(12): p. 1887-1900.
- Shibue, Y., *Cation-Exchange Properties of Phillipsite (a Zeolite Mineral): The Differences between Si-Rich and Si-Poor Phillipsites*. Separation Science and Technology, 1998. **33**(3): p. 333 - 355.
- Silvester, L. F. e K. S. Pitzer, *Thermodynamics of electrolytes. X. Enthalpy and the effect of temperature on the activity coefficients*. Journal of Solution Chemistry, 1978. **7**(5): p. 327-337.
- Smith, R. P. e E. T. Woodburn, *Prediction of multicomponent ion exchange equilibria for the ternary system  $\text{SO}_4^{2-}$ - $\text{NO}_3^-$ -Cl from data of binary systems*. Aiche Journal, 1978. **24**(4): p. 577-587.

- Szostak, R., *Molecular sieves principles of synthesis and identification*. 1989, New York: Van Nostrand Reinhold.
- Valverde, J. L., A. de Lucas e J. F. Rodriguez, *Comparison between Heterogeneous and Homogeneous MASS Action Models in the Prediction of Ternary Ion Exchange Equilibria*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1998. **38**(1): p. 251-259.
- Vamos, R. J. e C. N. Haas, *Reduction of ion-exchange equilibria data using an error in variables approach*. Aiche Journal, 1994. **40**(3): p. 556-569.
- Vo, B. S. e D. C. Shallcross, *Multi-Component Ion Exchange Equilibria Prediction*. Chemical Engineering Research and Design, 2003. **81**(10): p. 1311-1322.
- Vo, B. S. e D. C. Shallcross, *Ion Exchange Equilibria Data for Systems Involving  $\text{H}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , and  $\text{Ca}^{2+}$  Ions*. Journal of Chemical & Engineering Data, 2005a. **50**(3): p. 1018-1029.
- Vo, B. S. e D. C. Shallcross, *Modeling Solution Phase Behavior in Multicomponent Ion Exchange Equilibria Involving  $\text{H}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , and  $\text{Ca}^{2+}$  Ions*. Journal of Chemical & Engineering Data, 2005b. **50**(6): p. 1995-2002.
- Volesky, B., *Biosorption of Heavy Metals* 1990, Montreal, Canada: McGill University.
- Wankat, P. C., *Rate-controlled separations*. 1994, Great Yarmouth: Blackie Academic & Professional.
- Wilson, G. M., *Vapor-Liquid Equilibrium. XI. A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing*. Journal of the American Chemical Society, 1964. **86**(2): p. 127-130.
- Zemaitis, J. F., D. M. Clark, M. Rafal e N. C. Scrivner, *Handbook of Aqueous Electrolyte Thermodynamics*, ed. A. I. o. C. Engineers. 1986, New York 64–66.

## Anexo 1 – Equação de Gaines e Thomas

A reacção de permuta iónica envolvendo o catião  $A^{z_A}$  presente na solução e o catião  $B^{z_B}$  presente no permutador é traduzida por:



Aplicando a lei de acção das massas, a constante de equilíbrio termodinâmica,  $K_B^A$ , é dada por:

$$K_B^A = \frac{a_B^{z_A} (Y_A \bar{\gamma}_A)^{z_B}}{a_A^{z_B} (Y_B \bar{\gamma}_B)^{z_A}} \quad (83)$$

onde  $Y_i$  e  $\bar{\gamma}_i$  são a fracção iónica equivalente e o coeficiente de actividade simétrico e racional do catião  $i$  no permutador, respectivamente, e  $a_i$  é a actividade do catião  $i$  na solução. Por outro lado, introduzindo o coeficiente de selectividade corrigido  $K_{aB}^A$ , pode escrever-se:

$$K_B^A = K_{aB}^A \frac{\bar{\gamma}_A^{z_B}}{\bar{\gamma}_B^{z_A}} \quad (84)$$

onde :

$$K_{aB}^A = \frac{a_B^{z_A} Y_A^{z_B}}{a_A^{z_B} Y_B^{z_A}} \quad (85)$$

A equação de Gibbs-Duhem aplicada ao permutador estabelece uma relação entre os potenciais químicos dos dois contra-íões:

$$n_A d\mu_A + n_B d\mu_B = 0 \quad (86)$$

Da definição de potencial químico,  $\mu_i$ , e manipulando a expressão anterior obtém-se:

$$d \ln \bar{\gamma}_A = -\frac{y_B}{y_A} d \ln \bar{\gamma}_B - d \ln Y_A - \frac{y_B}{y_A} d \ln Y_B \quad (87)$$

onde  $y_i$  é a fracção molar de íões no sorvente. Da equação (84), vem:

$$\ln K_B^A = \ln K_{aB}^A + \ln \bar{\gamma}_A^{z_B} - \ln \bar{\gamma}_B^{z_A} \quad (88)$$

que, diferenciando, origina:

$$d \ln K_{aB}^A = z_A d \ln \bar{\gamma}_B - z_B d \ln \bar{\gamma}_A \quad (89)$$

Manipulando a equação anterior com a equação (87), obtém-se:

$$d \ln \bar{\gamma}_A = -\frac{Y_B}{z_B} d \ln K_{aB}^A - dY_A - \frac{z_A}{z_B} dY_B \quad (90)$$

Uma vez que  $Y_B d \ln K_{aB}^A = d[Y_B \ln K_{aB}^A] - \ln K_{aB}^A dY_B$ , vem:

$$d \ln \bar{\gamma}_A = -\frac{1}{z_B} d[Y_B \ln K_{aB}^A] + \frac{1}{z_B} \ln K_{aB}^A dY_B - dY_A - \frac{z_A}{z_B} dY_B \quad (91)$$

Integrando entre a forma de A puro e outra condição genérica qualquer:

$$\int_0^{\ln \bar{\gamma}_A} d \ln \bar{\gamma}_A = -\frac{1}{z_B} \int_0^{Y_B \ln K_{aB}^A} d[Y_B \ln K_{aB}^A] + \frac{1}{z_B} \int_0^{Y_B} \ln K_{aB}^A dY_B - \int_1^{Y_A} dY_A - \frac{z_A}{z_B} \int_0^{Y_B} dY_B \quad (92)$$

$$\ln \bar{\gamma}_A = -\frac{1}{z_B} Y_B \ln K_{aB}^A + \left(1 - \frac{z_A}{z_B}\right) Y_B + \frac{1}{z_B} \int_0^{Y_B} \ln K_{aB}^A dY_B \quad (93)$$

Efectuando o mesmo procedimento para o componente B, obtém-se:

$$\ln \bar{\gamma}_B = \frac{1}{z_A} Y_A \ln K_{aB}^A + \left(1 - \frac{z_B}{z_A}\right) Y_A - \frac{1}{z_A} \int_0^{Y_A} \ln K_{aB}^A dY_A \quad (94)$$

Substituindo as equações (93) e (94) na equação (88), resulta finalmente:

$$\begin{aligned} \ln K_B^A = \ln K_{aB}^A + & \left[ -Y_B \ln K_{aB}^A + \int_0^{Y_B} \ln K_{aB}^A dY_B + (z_B - z_A) Y_B \right] \\ & - \left[ Y_A \ln K_{aB}^A + \int_0^{Y_A} \ln K_{aB}^A dY_A + (z_A - z_B) Y_A \right] \end{aligned} \quad (95)$$

Ou seja:

$$\ln K_B^A = (z_B - z_A) + \int_0^1 \ln K_{aB}^A dY_A \quad (96)$$

## Anexo 2 – Equação de Ioannidis *et al.*

A reacção de permuta iónica envolvendo o catião  $A^{z_A}$  presente na solução e o catião  $B^{z_B}$  presente no permutador é traduzida por:



e a constante de equilíbrio da reacção,  $K_B^A$ , por:

$$K_B^A = \frac{(y_A \bar{\gamma}_A)^{z_B} (m_B \gamma_B)^{z_A}}{(m_A \gamma_A)^{z_B} (y_B \bar{\gamma}_B)^{z_A}} \quad (97)$$

onde  $y_i$  é a fracção molar do catião  $i$  no permutador,  $m_i$  a sua molalidade na solução e  $\bar{\gamma}_i$  e  $\gamma_i$  os coeficientes de actividade do catião no sólido e na solução, respectivamente; o primeiro é um coeficiente racional e simétrico, enquanto o segundo é molal e não simétrico. Introduza-se agora o coeficiente de selectividade corrigido,  $K_{aB}^A$ , à semelhança do modelo de (Gaines e Thomas, 1953):

$$K_B^A = K_{aB}^A \frac{\bar{\gamma}_A^{z_B}}{\bar{\gamma}_B^{z_A}} \quad (98)$$

Da equação de Gibbs-Duhem aplicada ao permutador vem:

$$n_A d\mu_A + n_B d\mu_B + N_s d\mu_s = 0 \quad (99)$$

onde  $N_s$  é o número de moles de solvente no permutador e  $\mu_i$  o potencial químico. Esta pode ser escrita em termos de fracções iónicas:

$$Y_A d \ln (y_A \bar{\gamma}_A)^{z_B} + Y_B d \ln (y_B \bar{\gamma}_B)^{z_A} + n_s z_A z_B d \ln a_s = 0 \quad (100)$$

onde  $Y_i$  é a fracção iónica equivalente do catião  $i$  e  $n_s$  o número de moles de solvente no permutador dividido pela capacidade do permutador.

Aplicando logaritmos à equação (84), fica:

$$\ln K_{aB}^A = \ln K_B^A + \ln \bar{\gamma}_B^{z_A} - \ln \bar{\gamma}_A^{z_B} \quad (101)$$

Diferenciando, vem:

$$d \ln K_{aB}^A = d \ln \bar{\gamma}_B^{z_A} - d \ln \bar{\gamma}_A^{z_B} \quad (102)$$

Manipulando a equação anterior, obtém-se:

$$Y_B d \ln \bar{\gamma}_B^{z_A} = Y_B d \ln K_{aB}^A - Y_B d \ln \bar{\gamma}_A^{z_B} \quad (103)$$

$$Y_A d \ln \bar{\gamma}_A^{z_B} = Y_A d \ln \bar{\gamma}_B^{z_A} - Y_A d \ln K_{aB}^A \quad (104)$$

Substituindo a equação (90) na equação (100) resulta:

$$d \ln \bar{\gamma}_A^{z_B} = -Y_B d \ln K_{aB}^A - Y_A d \ln y_A^{z_B} - Y_B d \ln y_B^{z_A} - n_s z_A z_B d \ln a_s \quad (105)$$

Do mesmo modo, para o outro catião, vem:

$$d \ln \bar{\gamma}_B^{z_A} = Y_A d \ln K_{aB}^A - Y_A d \ln y_A^{z_B} - Y_B d \ln y_B^{z_A} - n_s z_A z_B d \ln a_s \quad (106)$$

Integrando a equação (94) entre dois pontos da isotérmica,  $Q_1$  e  $Q_2$ , obtém-se:

$$\int_{Q_1}^{Q_2} d \ln \bar{\gamma}_A^{z_B} = - \int_{Q_1}^{Q_2} Y_B d \ln K_{aB}^A - \int_{Q_1}^{Q_2} Y_A z_B d \ln y_A - \int_{Q_1}^{Q_2} Y_B z_A d \ln y_B - \int_{Q_1}^{Q_2} n_s z_A z_B d \ln a_s \quad (107)$$

Ao longo da isotérmica, podem estabelecer-se os três termos da equação anterior:

$$\int_{Q_1}^{Q_2} Y_B d \ln K_{aB}^A = \int_{Q_1}^{Q_2} (Y_B d \ln K_{aB}^A - \ln K_{aB}^A dy_B) = [Y_B \ln K_{aB}^A]_{Q_1}^{Q_2} - \int_{Q_1}^{Q_2} \ln K_{aB}^A dy_B \quad (108)$$

$$\int_{Q_1}^{Q_2} z_B Y_A d \ln y_A = \int_{Q_1}^{Q_2} \frac{dy_A}{\frac{y_A}{z_B} + \frac{y_B}{z_A}} = \frac{1}{\frac{1}{z_B} - \frac{1}{z_A}} \ln \left( \frac{y_A}{z_B} + \frac{y_B}{z_A} \right) \Bigg|_{Q_1}^{Q_2} \quad (109)$$

$$\int_{Q_1}^{Q_2} z_A Y_B d \ln y_A = \frac{1}{\frac{1}{z_A} - \frac{1}{z_B}} \ln \left( \frac{y_A}{z_B} + \frac{y_B}{z_A} \right) \Bigg|_{Q_1}^{Q_2} \quad (110)$$

que, após substituição, originam:

$$\ln \frac{\bar{\gamma}_A^{z_B}(Q_1)}{\bar{\gamma}_A^{z_B}(Q_2)} = -[Y_B d \ln K_{aB}^A]_{Q_1}^{Q_2} + \int_{Q_1}^{Q_2} \ln K_{aB}^A dx_B - z_A z_B \int_{Q_1}^{Q_2} n_s d \ln a_s \quad (111)$$

Do mesmo modo, integrando a equação (107) desde o ponto  $Q_2$  até ao ponto  $Q_1$ , obtém-se:



$$\ln \frac{\bar{\gamma}_B^{Z_A}(Q_1)}{\bar{\gamma}_B^{Z_A}(Q_2)} = \left[ y_A d \ln K_{aB}^A \right]_{Q_2}^{Q_1} - \int_{Q_2}^{Q_1} \ln K_{aB}^A dy_A - z_A z_B \int_{Q_2}^{Q_1} n_s d \ln a_s \quad (112)$$

Subtraindo as equações (111) e (112), obtém-se a expressão final:

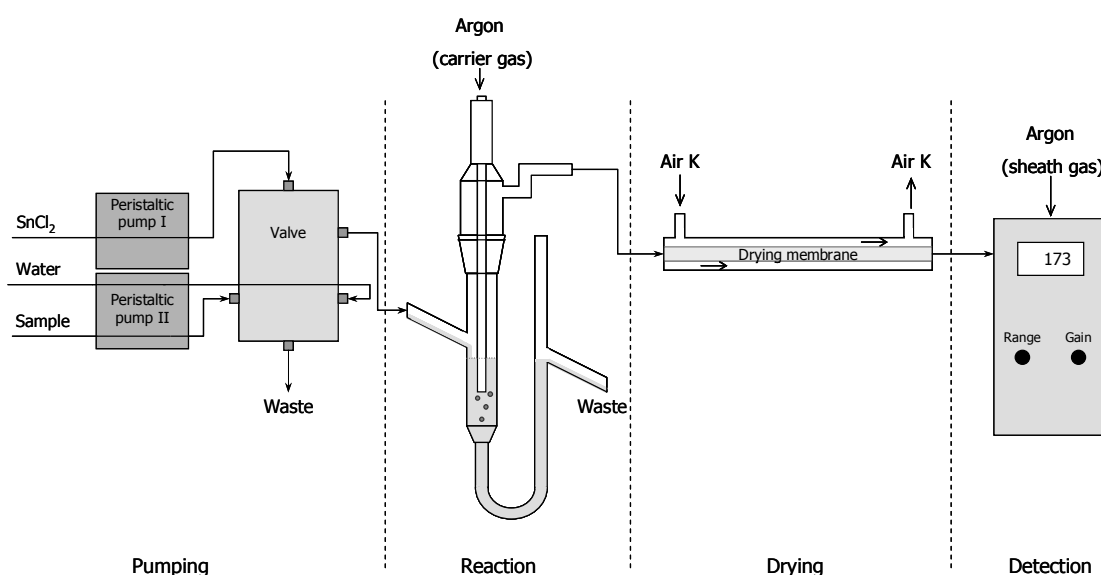
$$\ln \frac{\bar{\gamma}_A^{Z_B}(Q_2)}{\bar{\gamma}_A^{Z_B}(Q_1)} + \ln \frac{\bar{\gamma}_B^{Z_A}(Q_1)}{\bar{\gamma}_B^{Z_A}(Q_2)} = \left[ d \ln K_{aB}^A \right]_{Q_2}^{Q_1} = \ln K_{aB}^A(Q_1) - \ln K_{aB}^A(Q_2) \quad (113)$$



## Anexo 3 – CVA-FS

Nesta secção abordar-se-á mais detalhadamente o funcionamento do espectrómetro de fluorescência atômica com vapor a frio, uma vez que foi utilizado pelo autor deste trabalho para a análise de  $\text{Hg}^{2+}$ .

O espectrómetro pode ser dividido em quatro partes: bombagem, reacção, secagem e a detecção (Figura 18).



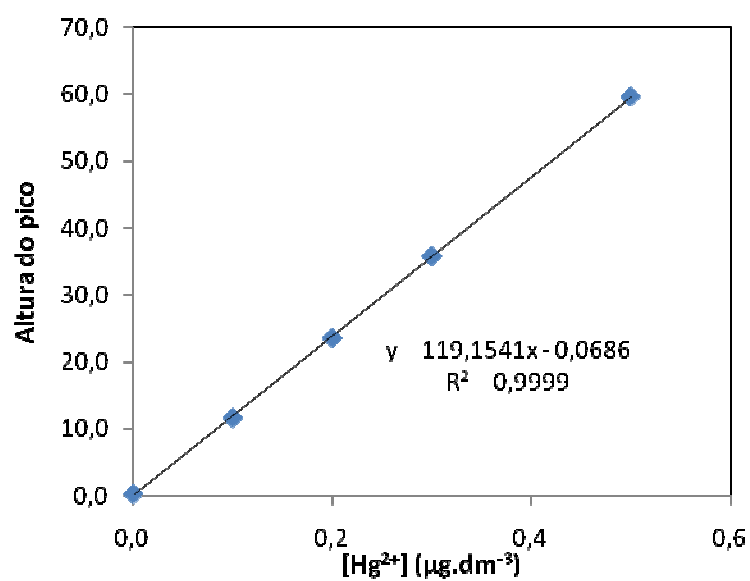
**Figura 18-** Diferentes partes do CVAFS utilizado neste trabalho

Na zona de bombagem estão presentes três correntes de líquidos diferentes (branco, amostra e agente redutor) que são bombeadas por duas bombas peristálticas a velocidades diferentes e constantes. O agente redutor usado é cloreto estanhoso (2% (m/v) em ácido clorídrico 10 % (v/v) e o branco é água ultra-pura (Mili-Q). As soluções são misturadas proporcionalmente na válvula de mistura e o catião mercúrio II ( $\text{Hg}^{2+}$ ) é reduzido à sua forma elementar ( $\text{Hg}^0$ ). Toda a mistura e os gases formados são continuamente bombeados para a zona de reacção onde irá ocorrer uma separação gás - líquido, por borbulhamento de Árgon. Assim, todo o  $\text{Hg}^0$  presente é arrastado para uma membrana de secagem, que remove qualquer vestígio de vapor de água com ajuda de Ar K. Finalmente, a quantidade de vapor de mercúrio é analisada e quantificada no detector. As condições de funcionamento do aparelho encontram-se na Tabela 10.

A concentração de  $\text{Hg}^{2+}$  nas amostras é quantificada usando uma curva de calibração (Figura 19). A curva de calibração é obtida através de cinco padrões compreendidos de 0,0 até  $0,5 \mu\text{g.L}^{-1}$ , cada um analisado três vezes. Este procedimento efectuou-se no início, no meio e no fim das análises.

**Tabela 10** - Condições de funcionamento do CVAFS.

Parâmetro	Valor
Gama	$100 \mu\text{g.L}^{-1}$
Delay Time	10 s
Rise Time	30 s
Analysis Time	30 s
Memory Time	50 s
Caudal da amostra	$7.2 - 7.4 \text{ cm}^3.\text{min}^{-1}$
Caudal de água	$7.2 - 7.4 \text{ cm}^3.\text{min}^{-1}$
Caudal de Redutor ( $\text{SnCl}_2$ )	$2.4 - 3.0 \text{ cm}^3.\text{min}^{-1}$
Caudal de Árgon	$300 \text{ cm}^3.\text{min}^{-1}$
Caudal de Ar K	$2500 \text{ cm}^3.\text{min}^{-1}$



**Figura 19** - Exemplo de uma curva de calibração efectuada neste trabalho.



## Anexo 4 – Programa Matlab

Nesta secção encontram-se os programas elaborados no Matlab R2007a para descrever o equilíbrio de permuta iónica para sistemas binários e multicomponente.

Este programa permite otimizar a constante de equilíbrio e os parâmetros de Wilson para sistemas binários, utilizando-se o modelo de Pitzer na determinação dos coeficientes de actividade na solução.

```
function Optim_3var_Pitzer()
clear all; clc

% Componentes: 1 = contra-íão a ser removido pelo permutador; CARGA z1
%              2 = contra-íão inicialmente no permutador iónico; CARGA z2
%              3 = co-íão; CARGA z3 (tomada como positiva)
%              4 = água
% Fracções iónicas: x1 + x2 = 1 : fracção molares na solução
%                  y1 + y2 = 1 : fracção molares no permutador
%

lambda=[2.1625 1.3424 0.1]; % Estimativa inicial dos parâmetros de Wilson e da constante de
Equilíbrio

%%%%%%%%%% ABERTURA DE FICHEIRO DE DADOS %%%%%%%%%%%%%%%

fdat=fopen('DAT_Pabalan_K_Na'); %Abre ficheiro dados

%%%%%%%%%% LEITURA DE DADOS DE FICHEIRO %%%%%%%%%%%%%%%
texto=fgets(fdat); %ler primeira linha de texto
ndata=fscanf(fdat,'%d',1);
z1=fscanf(fdat,'%d',1); z2=fscanf(fdat,'%d',1); z3=fscanf(fdat,'%d',1);
T=fscanf(fdat,'%f',1);
Q=fscanf(fdat,'%f',1); %capacidade do permutador
Ctm=fscanf(fdat,'%f',1); %Concentração média da solução (N)
cxy=fscanf(fdat,'%f %f %f',[3 3*ndata]); cxy=cxy';
Ct=cxy(:,1); %conc. total de contra-íões
x1=cxy(:,2); y1=cxy(:,3); %fracções molares do contra-íão 1

%CALCULOS PRELIMINARES
%Densidade da água
ro=0.9970479;
%Parâmetros da equação de Pitzel
D=10^(1.9460-2.044*10^-3*(T-273.15));
ADH=1400684*(ro/(D*T))^(3/2);
b=1.2;
if z1==2 && z2==2
    alfa1=1.4;
    alfa2=12;
else
    alfa1=2;
    alfa2=0;
end

% Parâmetros de Pitzer

beta0_1=0.4212*3/4;
beta1_1=2.152*3/4;
beta2_1=0;
C0_1=-0.00064*3/2^(5/2);
C13=C0_1/(2*abs(z1*z3)^0.5);
beta0_2=0.0765;
beta1_2=0.2664;
```

```

beta2_2=0;
C0_2=0.00127;
C23=C0_2/(2*abs(z2*z3)^0.5);

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% Cálculo da Força Iônica Molal
I=0.5*(m1*z1^2+m2*z2^2+m3*z3^2);
% Cálculo dos Coef. Activ. Pitzer
f=-ADH*(I.^0.5)/(1+b*I.^0.5)+2/b.*log(1+b*I.^0.5));
if z1==2 && z2==2
    B13=beta0_1+beta1_1*2*(1-(1+alfa1*I.^0.5).*exp(-
    alfa1*I.^0.5))./(alfa1*I.^0.5).^2+beta2_1*2*(1-(1+alfa2*I.^0.5).*exp(-
    alfa2*I.^0.5))./(alfa2*I.^0.5).^2;
    B23=beta0_2+beta1_2*2*(1-(1+alfa1*I.^0.5).*exp(-
    alfa1*I.^0.5))./(alfa1*I.^0.5).^2+beta2_2*2*(1-(1+alfa2*I.^0.5).*exp(-
    alfa2*I.^0.5))./(alfa2*I.^0.5).^2;
    B13L=-beta1_1*2./(I*alfa1)^2*(1-(1+I.^0.5*alfa1+(alfa1*I.^0.5).^2/2).*exp(-alfa1*I.^0.5))-
    beta1_1*2./(I*alfa2)^2*(1-(1+I.^0.5*alfa2+(alfa2*I.^0.5).^2/2).*exp(-alfa2*I.^0.5));
    B23L=-beta1_2*2./(I*alfa1)^2*(1-(1+I.^0.5*alfa1+(alfa1*I.^0.5).^2/2).*exp(-alfa1*I.^0.5))-
    beta1_1*2./(I*alfa2)^2*(1-(1+I.^0.5*alfa2+(alfa2*I.^0.5).^2/2).*exp(-alfa2*I.^0.5));
else
    B13=beta0_1+beta1_1*2*(1-(1+alfa1*I.^0.5).*exp(-alfa1*I.^0.5))./(alfa1*I.^0.5).^2;
    B23=beta0_2+beta1_2*2*(1-(1+alfa1*I.^0.5).*exp(-alfa1*I.^0.5))./(alfa1*I.^0.5).^2;
    B13L=-beta1_1*2./(I*alfa1).^2*(1-(1+I.^0.5*alfa1+(alfa1*I.^0.5).^2/2).*exp(-alfa1*I.^0.5));
    B23L=-beta1_2*2./(I*alfa1).^2*(1-(1+I.^0.5*alfa1+(alfa1*I.^0.5).^2/2).*exp(-alfa1*I.^0.5));
end
Z=m1*z1+m2*z2+m3*abs(z3);
LnGamal=z1^2.*(f+m1.*m3.*B13L+m2.*m3.*B23L)+m3.*(2*B13+Z.*C13)+z1.*(m1.*m3.*C13+m2.*m3.*C23);
LnGama2=z2^2.*(f+m1.*m3.*B13L+m2.*m3.*B23L)+m3.*(2*B23+Z.*C23)+z2.*(m1.*m3.*C13+m2.*m3.*C23);
Gamal=exp(LnGamal);
Gama2=exp(LnGama2);

%Cálculo dos Coeficientes de Selectividade dos pontos exp.
for i=1:ndata
    Kc(i)= (y1(i)/m1(i)/Gamal(i))^z2*(m2(i)*Gama2(i)/y2(i))^z1;
end

% Optimização dos parâmetros de interacção de Wilson para o binário 12 e da
% Constante de equilíbrio
options=optimset('MaxIter',1000,'MaxFunEval',1000,'TolX',1e-8);
[lambda,fval,exitflag,output]=fminsearch(@fobj,lambda,options,y1,ndata,z1,z2,m1,m2,Gamal,Gama2,x1)

%Cálculo de y1 versus x1 usando os parâmetros optimizados de Wilson
y10=0.1;
for i=1:99
    xz1(i)=i/100;
    xz2(i)=1-xz1(i);
    Cz1(i)=Ctm*xz1(i); Cz2(i)=Ctm*xz2(i); Cz3(i)=(Cz1(i)*z1+Cz2(i)*z2)/z3;
    CCT=ro*1000/18; %conc total molar da solução
    Cz4(i)=CCT-Ctm;
    xxz4=Cz4(i)/CCT;
    mz1(i)=Cz1(i)/ro; mz2(i)=Cz2(i)/ro; mz3(i)=Cz3(i)/ro; %molalidades de 1, 2 e 3 (co-ião)
    Iz(i)=0.5*(mz1(i)*z1^2+mz2(i)*z2^2+mz3(i)*z3^2);
    f(i)=-ADH*(Iz(i)^0.5)/(1+b*Iz(i)^0.5)+2/b*log(1+b*Iz(i)^0.5));
    if z1==2 && z2==2
        Bz13(i)=beta0_1+beta1_1*2*(1-(1+alfa1*Iz(i)^0.5).*exp(alfa1*Iz(i)^0.5))
        /(alfa1*Iz(i)^0.5)^2+beta2_1*2*(1-(1+alfa2*Iz(i)^0.5).*exp(-
        alfa2*Iz(i)^0.5))./(alfa2*Iz(i)^0.5).^2;
        Bz23(i)=beta0_2+beta1_2*2*(1-(1+alfa1*Iz(i)^0.5).*exp(-
        alfa1*Iz(i)^0.5))./(alfa1*Iz(i)^0.5).^2+beta2_2*2*(1-(1+alfa2*Iz(i)^0.5).*exp(-
        alfa2*Iz(i)^0.5))./(alfa2*Iz(i)^0.5).^2;
        Bz13L(i)=-beta1_1*2/(Iz(i)*alfa1)^2*(1-(1+Iz(i)^0.5*alfa1+(alfa1*Iz(i)^0.5).^2/2).*exp(-
        alfa1*Iz(i)^0.5))-beta1_1*2/(Iz(i)*alfa2)^2*(1-
        (1+Iz(i)^0.5*alfa2+(alfa2*Iz(i)^0.5).^2/2).*exp(-alfa2*Iz(i)^0.5));
        Bz23L(i)=-beta1_2*2/(Iz(i)*alfa1)^2*(1-(1+Iz(i)^0.5*alfa1+(alfa1*Iz(i)^0.5).^2/2).*exp(-
        alfa1*Iz(i)^0.5))-beta1_1*2/(Iz(i)*alfa2)^2*(1-
        (1+Iz(i)^0.5*alfa2+(alfa2*Iz(i)^0.5).^2/2).*exp(-alfa2*Iz(i)^0.5));
    else
        Bz13(i)=beta0_1+beta1_1*2*(1-(1+alfa1*Iz(i)^0.5).*exp(-
        alfa1*Iz(i)^0.5))./(alfa1*Iz(i)^0.5).^2;
        Bz23(i)=beta0_2+beta1_2*2*(1-(1+alfa1*Iz(i)^0.5).*exp(-
        alfa1*Iz(i)^0.5))./(alfa1*Iz(i)^0.5).^2;
        Bz13L(i)=-beta1_1*2/(Iz(i)*alfa1)^2*(1-(1+Iz(i)^0.5*alfa1+(alfa1*Iz(i)^0.5).^2/2).*exp(-
        alfa1*Iz(i)^0.5));
        Bz23L(i)=-beta1_2*2/(Iz(i)*alfa1)^2*(1-(1+Iz(i)^0.5*alfa1+(alfa1*Iz(i)^0.5).^2/2).*exp(-
        alfa1*Iz(i)^0.5));
    end
end

```



```

end

Z(i)=mz1(i)*z1+mz2(i)*z2+mz3(i)*abs(z3);

LnGamaz1(i)=z1^2*(f(i)+mz1(i)*mz3(i)*Bz13L(i)+mz2(i)*mz3(i)*Bz23L(i))+mz3(i)*(2*Bz13(i)+Z(i)*C13)+
+z1*(mz1(i)*mz3(i)*C13+mz2(i)*mz3(i)*C23);

LnGamaz2(i)=z2^2*(f(i)+mz1(i)*mz3(i)*Bz13L(i)+mz2(i)*mz3(i)*Bz23L(i))+mz3(i)*(2*Bz23(i)+Z(i)*C23)+
+z2*(mz1(i)*mz3(i)*C13+mz2(i)*mz3(i)*C23);

Gamaz1(i)=exp(LnGamaz1(i));
Gamaz2(i)=exp(LnGamaz2(i));
termoK(i)=lambda(3)*(mz1(i)*Gamaz1(i))^z2/(mz2(i)*Gamaz2(i))^z1;
L21=lambda(2);
L12=lambda(1);
K=lambda(3)
[y1calc(i),fval,exitflag,output] = fzero(@fun2,y10,[],termoK,L21,L12,z1,z2,i);
y10=y1calc(i);
end

figure(1)
plot (x1,y1,'o',xz1,y1calc,'-')
end

%%
function f=fobj(lambda,y1,ndata,z1,z2,m1,m2,Gamal,Gama2,x1)
L12=lambda(1);
L21=lambda(2);
K=lambda(3);
if L12<0.1
    f=10000;
elseif L21<0.1
    f=1000;
else
    y10=0.01;
    for i=1:ndata
        termoK(i)=K*(m1(i)*Gamal(i))^z2/(m2(i)*Gama2(i))^z1;
        [y1calc(i),fval,exitflag,output] = fzero(@fun,y10,[],termoK,L21,L12,z1,z2,i);
        y10=y1calc(i);
    end
    g=((y1calc-y1')./y1calc).^2
    f=sum(g)/(ndata-1)
end

%%
function f=fun(y1,termoK,L21,L12,z1,z2,i)
y1=abs(y1);
if y1>1
    f=10000000
    y1=1/y1
else
    y2=1-y1;
    Lnfl=1-log(y1+y2*L12)+y2*L12/(y1+y2*L12)-y2*L21/(y1*L21+y2);
    Lnfl2=1-log( y1*L21+y2 )-y1*L12/(y1+y2*L12)+y1*L21/(y1*L21+y2);
    f1=exp(Lnfl);
    f2=exp(Lnfl2);
    f=(f1*y1)^z2/(f2*y2)^z1-termoK(i);
end

%%
function f4=fun2(y1,termoK,L21,L12,z1,z2,i)
y1=abs(y1);
if y1>1
    f4=10000000;
else
    y2=1-y1;
    Lnfl=1-log(y1+y2*L12)+y2*L12/(y1+y2*L12)-y2*L21/(y1*L21+y2);
    Lnfl2=1-log( y1*L21+y2 )-y1*L12/(y1+y2*L12)+y1*L21/(y1*L21+y2);
    f1=exp(Lnfl);
    f2=exp(Lnfl2);
    f4=(f1*y1)^z2/(f2*y2)^z1-termoK(i);
end

```

Este programa permite otimizar a constante de equilíbrio e os parâmetros de Wilson para sistemas binários, utilizando-se o modelo de Debye – Hückel na determinação dos coeficientes de actividade na solução.

```
function Optim_3var_Debye_Huckel()
clear all; clc

% Componentes: 1 = contra-íão a ser removido pelo permutador; CARGA z1
%              2 = contra-íão inicialmente no permutador iónico; CARGA z2
%              3 = co-íão; CARGA z3 (tomada como positiva)
%              4 = água
% Fracções iónicas: x1 + x2 = 1 : fracção molares na solução
%                  y1 + y2 = 1 : fracção molares no permutador
%

lambda=[2.1625 1.3424 30.4442]; % Estimativa inicial dos parâmetros de Wilson e da constante de
Equilíbrio

%%%%%%%%%% ABERTURA DE FICHEIRO DE DADOS %%%%%%%%%%%
fdat=fopen('DAT_Pabalan_K_Na'); %Abre ficheiro dados

%%%%%%%%%% LEITURA DE DADOS DE FICHEIRO %%%%%%%%%%%
texto=fgets(fdat); %ler primeira linha de texto
ndata=fscanf(fdat,'%d',1);
z1=fscanf(fdat,'%d',1); z2=fscanf(fdat,'%d',1); z3=fscanf(fdat,'%d',1);
T=fscanf(fdat,'%f',1);
Q=fscanf(fdat,'%f',1); %capacidade do permutador
Ctm=fscanf(fdat,'%f',1); %Concentração média da solução (N)
cxy=fscanf(fdat,'%f %f %f',[3 3*ndata]); cxy=cxy';
Ct=cxy(:,1); %conc. total de contra-íões
x1=cxy(:,2); y1=cxy(:,3); %fracções molares do contra-íão 1

%CALCULOS PRELIMINARES
%Densidade da água pela equação de DIPPR (1984)
A1=4.6137; A2=0.26214; A3=647.29; A4=0.23072; B=1+(1-T/A3)^A4;
ro=A1/A2^B*18/1000;
ro=0.9970479;
%Parâmetros da equação de Debye-Huckel
aDH=3.04e-10; % m
ADH=4.20416e6*ro^0.5/78.41^1.5/T^1.5; % (kg/mol)^0.5
BDH=5.03045e11*(ro/78.41/T)^0.5; % (kg/mol)^0.5/m
%Cálculo de concentrações em outras escalas
x2=1-x1; y2=1-y1;
C1=Ct.*x1; C2=Ct.*x2; C3=(C1*z1+C2*z2)/z3; %conc. molar de co-íão
Ct=C1+C2+C3; %conc. total molar de íões
CCt=ro*1000/18; %conc total molar da solução
C4=CCt-Ct;
xx4=C4/CCt;
m1=C1/ro; m2=C2/ro; m3=C3/ro; %molalidades de 1, 2 e 3 (co-íão)

%%%%%%%%%% SECÇÃO DE CÁLCULO PROPRIAMENTE DITA %%%%%%%%%%%
% Cálculo da Força Iónica Molal
I=0.5*(m1*z1^2+m2*z2^2+m3*z3^2);

% Cálculo dos Coef. Activ. Debye-Huckel [molais não-simétricos]
% Nota: cálculo inicial em racional; converte a molal com xx4
LnGama1=-ADH*z1^2*I.^0.5./(1+aDH*BDH*I.^0.5);
LnGama2=-ADH*z2^2*I.^0.5./(1+aDH*BDH*I.^0.5);
Gama1=exp(LnGama1).*xx4;
Gama2=exp(LnGama2).*xx4;

%Cálculo dos Coeficientes de Selectividade dos pontos exp.
for i=1:ndata
Kc(i)= (y1(i)/m1(i)/Gama1(i))^z2*(m2(i)*Gama2(i)/y2(i))^z1;
end
% plot(y1,log(Kc),'o')

% Optimização dos parâmetros de interacção de Wilson para o binário 12 e da
% Constante de equilíbrio
options=optimset('MaxIter',1000,'MaxFunEval',1000,'TolX',1e-6);
[lambda,fval,exitflag,output]=fminsearch(@fobj,lambda,options,y1,ndata,z1,z2,m1,m2,Gama1,Gama2)
```

```

%Cálculo de y1 versus x1 usando os parâmetros otimizados de Wilson
y10=0.01;
for i=1:99
    xz1(i)=i/100;
    xz2(i)=1-xz1(i);
    Cz1(i)=Ctm*xz1(i); Cz2(i)=Ctm*xz2(i); Cz3(i)=(Cz1(i)*z1+Cz2(i)*z2)/z3;
    CCT=ro*1000/18; %conc total molar da solução
    Cz4=CCT-Ctm;
    xxz4=Cz4/CCT;
    mz1(i)=Cz1(i)/ro; mz2(i)=Cz2(i)/ro; mz3(i)=Cz3(i)/ro; %molalidades de 1, 2 e 3 (co-ião)
    Iz(i)=0.5*(mz1(i)*z1^2+mz2(i)*z2^2+mz3(i)*z3^2);
    LnGamaz1(i)=-ADH*z1^2*Iz(i)^0.5./(1+ADH*BDH*Iz(i)^0.5);
    LnGamaz2(i)=-ADH*z2^2*Iz(i)^0.5./(1+ADH*BDH*Iz(i)^0.5);
    Gamaz1(i)=exp(LnGamaz1(i))*xxz4;
    Gamaz2(i)=exp(LnGamaz2(i))*xxz4;
    termoK(i)=lambda(3)*(mz1(i)*Gamaz1(i))^z2/(mz2(i)*Gamaz2(i))^z1;
    L12=lambda(1);
    L21=lambda(2);
    [ylcalc(i),fval,exitflag,output] = fzero(@fun2,y10,[],termoK,L21,L12,z1,z2,i);
    xz1;
    ylcalc(i);
    y10=ylcalc(i);
    % plot (x1,y1,'o',xxz1,ylcalc,'-')
end

figure(1)
hold on
plot (xz1,-ylcalc,'-')

%%
function f=fobj(lambda,y1,ndata,z1,z2,m1,m2,Gama1,Gama2)
L12=lambda(1);
L21=lambda(2);
K=lambda(3);
y10=0.1;
for i=1:ndata
    termoK(i)=K*(m1(i)*Gama1(i))^z2/(m2(i)*Gama2(i))^z1;
    [ylcalc(i),fval,exitflag,output] = fzero(@fun,y10,[],termoK,L21,L12,z1,z2,i);
    y10=ylcalc(i);
end

g=((ylcalc-y1')./ylcalc).^2
f=sum(g)/(ndata-1)

% g=log(K)-z2.*Lnfl+z1.*Lnf2-log(Kc)
%%
function f=fun(y1,termoK,L21,L12,z1,z2,i)
y1=abs(y1);
if y1>1
    f=10000000;
else
    y2=1-y1;
    Lnfl=1-log(y1+y2*L12)+y2*L12/(y1+y2*L12)-y2*L21/(y1*L21+y2);
    Lnfl=1-log(y1*L21+y2)-y1*L12/(y1+y2*L12)+y1*L21/(y1*L21+y2);
    f1=exp(Lnfl);
    f2=exp(Lnf2);
    f=(f1*y1)^z2/(f2*y2)^z1-termoK(i);
end
%%
function f2=fun2(y1,termoK,L21,L12,z1,z2,i)
y1=abs(y1);
if y1>1
    f2=1000000;
else
    y2=1-y1;
    Lnfl=1-log(y1+y2*L12)-y2*L21/(y2+y1*L21)-y1/(y2*L12+y1);
    Lnfl=1-log(y2+y1*L21)-y1*L12/(y1+y2*L12)-y2/(y1*L21+y2);
    f1=exp(Lnfl);
    f2=exp(Lnf2);
    f2=(f1*y1)^z2/(f2*y2)^z1-termoK(i);
end
    
```

Este programa permite otimizar dois parâmetros de Wilson para sistemas binários, recorrendo-se ao método de Gaines e Thomas para calcular  $K_B^A$ . Utilizou-se o modelo de Pitzer na determinação dos coeficientes de actividade na solução.

```
function Gaines_Thomas()
clear all; clc

% Componentes: 1 = contra-íão a ser removido pelo permutador; CARGA z1
%              2 = contra-íão inicialmente no permutador iónico; CARGA z2
%              3 = co-íão; CARGA z3 (tomada como positiva)
%              4 = água
% Fracções iónicas: x1 + x2 = 1 : fracção molares na solução
%                  y1 + y2 = 1 : fracção molares no permutador
%

lambda=[3 0.5]; % Estimativa inicial dos parâmetros de Wilson

%%%%%%%%%% ABERTURA DE FICHEIRO DE DADOS %%%%%%%%%%%
fdat=fopen('DAT_Pabalan_K_Na'); %Abre ficheiro dados

%%%%%%%%%% LEITURA DE DADOS DE FICHEIRO %%%%%%%%%%%
texto=fgets(fdat); %ler primeira linha de texto
ndata=fscanf(fdat,'%d',1);
z1=fscanf(fdat,'%d',1); z2=fscanf(fdat,'%d',1); z3=fscanf(fdat,'%d',1);
T=fscanf(fdat,'%f',1);
Q=fscanf(fdat,'%f',1); %capacidade do permutador
Ctm=fscanf(fdat,'%f',1); %Concentração média da solução (N)
cxy=fscanf(fdat,'%f %f %f',[3 3*ndata]); cxy=cxy';
Ct=cxy(:,1); %conc. total de contra-íões
x1=cxy(:,2); y1=cxy(:,3); %fracções molares do contra-íão 1

%CALCULOS PRELIMINARES
%Densidade da água pela equação de DIPPR (1984)
A1=4.6137; A2=0.26214; A3=647.29; A4=0.23072; B=1+(1-T/A3)^A4;
ro=A1/A2^B*18/1000;
ro=0.9970479;
%Parâmetros da equação de Pitzer
D=10^(1.9460-2.044*10^-3*(T-273.15));
ADH=1400684*(ro/(D*T))^(3/2);
b=1.2;
if z1==2 && z2==2
    alfa1=1.4;
    alfa2=12;
else
    alfa1=2;
    alfa2=0;
end

%Parâmetros de Pitzer
beta0_1=0.04835;
beta1_1=0.2122;
beta2_1=0;
C0_1=-0.00084;
C13=C0_1/(2*abs(z1*z3)^0.5);
beta0_2=0.0765;
beta1_2=0.2664;
beta2_2=0;
C0_2=0.00127;
C23=C0_2/(2*abs(z2*z3)^0.5);
%Cálculo de concentrações em outras escalas
m1=C1/ro; m2=C2/ro; m3=C3/ro; %molalidades de 1, 2 e 3 (co-íão)
xeq1=z1*x1/(z1*x1+z2*x2);
yeq1=z1*y1/(z1*y1+z2*y2);
yeq2=1-yeq1

%%%%%%%%%% SECÇÃO DE CÁLCULO PROPRIAMENTE DITA %%%%%%%%%%%
% Cálculo da Força Iónica Molal
I=0.5*(m1*z1^2+m2*z2^2+m3*z3^2);

% Cálculo dos Coef. Activ. Pitzer
f=-ADH*(I.^0.5./(1+b*I.^0.5)+2/b.*log(1+b*I.^0.5));
if z1==2 && z2==2
```

```

B13=beta0_1+beta1_1*2*(1-(1+alfa1*I.^0.5).*exp(-
alfa1*I.^0.5))./(alfa1*I.^0.5).^2+beta2_1*2*(1-(1+alfa2*I.^0.5).*exp(-
alfa2*I.^0.5))./(alfa2*I.^0.5).^2;
B23=beta0_2+beta1_2*2*(1-(1+alfa1*I.^0.5).*exp(-
alfa1*I.^0.5))./(alfa1*I.^0.5).^2+beta2_2*2*(1-(1+alfa2*I.^0.5).*exp(-
alfa2*I.^0.5))./(alfa2*I.^0.5).^2;
B13L=-beta1_1*2./(I*alfa1)^2*(1-(1+I.^0.5*alfa1+(alfa1*I.^0.5).^2/2).*exp(-alfa1*I.^0.5))-
beta1_1*2./(I*alfa2)^2*(1-(1+I.^0.5*alfa2+(alfa2*I.^0.5).^2/2).*exp(-alfa2*I.^0.5));
B23L=-beta1_2*2./(I*alfa1)^2*(1-(1+I.^0.5*alfa1+(alfa1*I.^0.5).^2/2).*exp(-alfa1*I.^0.5))-
beta1_2*2./(I*alfa2)^2*(1-(1+I.^0.5*alfa2+(alfa2*I.^0.5).^2/2).*exp(-alfa2*I.^0.5));
else
B13=beta0_1+beta1_1*2*(1-(1+alfa1*I.^0.5).*exp(-alfa1*I.^0.5))./(alfa1*I.^0.5).^2;
B23=beta0_2+beta1_2*2*(1-(1+alfa1*I.^0.5).*exp(-alfa1*I.^0.5))./(alfa1*I.^0.5).^2;
B13L=-beta1_1*2./(I*alfa1).^2*(1-(1+I.^0.5*alfa1+(alfa1*I.^0.5).^2/2).*exp(-
alfa1*I.^0.5));
B23L=-beta1_2*2./(I*alfa1).^2*(1-(1+I.^0.5*alfa1+(alfa1*I.^0.5).^2/2).*exp(-alfa1*I.^0.5));
end
Z=m1*z1+m2*z2+m3*abs(z3);
LnGamal=z1^2.*(f+m1.*m3.*B13L+m2.*m3.*B23L)+m3.*(2*B13+Z.*C13)+z1.*(m1.*m3.*C13+m2.*m3.*C23);
LnGama2=z2^2.*(f+m1.*m3.*B13L+m2.*m3.*B23L)+m3.*(2*B23+Z.*C23)+z2.*(m1.*m3.*C13+m2.*m3.*C23);
Gamal=exp(LnGamal);
Gama2=exp(LnGama2);

%Cálculo dos Coeficientes de Selectividade dos pontos exp.
for i=1:ndata
Kc(i)=(y1(i)/m1(i)/Gamal(i))^z2*(m2(i)*Gama2(i)/y2(i))^z1;
end
plot(y1,log(Kc),'o')

%Obter o valor da Constante de Equilíbrio a partir da regressão y1 vs LnKc
LnKc=log(Kc');
p=polyfit(y1,LnKc,4);
u=sym('u');
LnKc=p(1)*u^4+p(2)*u^3+p(3)*u^2+p(4)*u+p(5);
LnKcint=int(LnKc,0,1);
LnKc=double(LnKcint);
K=exp(z1-z2+LnKc)

% Optimização dos parâmetros de interacção de Wilson para o binário 12
options=optimset('MaxIter',1000,'MaxFunEval',1000,'TolX',1e-8);
[lambda,fval,exitflag,output]=fminsearch(@fobj,lambda,options,y1,ndata,z1,z2,m1,m2,Gamal,Gama2,K)

%Cálculo de y1 versus x1 usando os parâmetros optimizados de Wilson
y10=0.2;
for i=1:99
xz1(i)=i/100;
xz2(i)=1-xz1(i);
Cz1(i)=Ctm*xz1(i); Cz2(i)=Ctm*xz2(i); Cz3(i)=(Cz1(i)*z1+Cz2(i)*z2)/z3;
Cct=ro*1000/18; %conc total molar da solução
Cz4(i)=Cct-Ctm;
xxz4=Cz4(i)/Cct;
mz1(i)=Cz1(i)/ro; mz2(i)=Cz2(i)/ro; mz3(i)=Cz3(i)/ro; %molalidades de 1, 2 e 3 (co-ião)
Iz(i)=0.5*(mz1(i)*z1^2+mz2(i)*z2^2+mz3(i)*z3^2);
f(i)=-ADH*(Iz(i)^0.5/(1+b*Iz(i)^0.5)+2/b*log(1+b*Iz(i)^0.5));
if z1==2 && z2==2
Bz13(i)=beta0_1+beta1_1*2*(1-(1+alfa1*Iz(i)^0.5)*exp(-
alfa1*Iz(i)^0.5))./(alfa1*Iz(i)^0.5).^2+beta2_1*2*(1-(1+alfa2*Iz(i)^0.5)*exp(-
alfa2*Iz(i)^0.5))./(alfa2*Iz(i)^0.5).^2;
Bz23(i)=beta0_2+beta1_2*2*(1-(1+alfa1*Iz(i)^0.5)*exp(-
alfa1*Iz(i)^0.5))./(alfa1*Iz(i)^0.5).^2+beta2_2*2*(1-(1+alfa2*Iz(i)^0.5)*exp(-
alfa2*Iz(i)^0.5))./(alfa2*Iz(i)^0.5).^2;
Bz13L(i)=-beta1_1*2/(Iz(i)*alfa1)^2*(1-(1+Iz(i)^0.5*alfa1+(alfa1*Iz(i)^0.5).^2/2).*exp(-
alfa1*Iz(i)^0.5))-beta1_1*2/(Iz(i)*alfa2)^2*(1-
(1+Iz(i)^0.5*alfa2+(alfa2*Iz(i)^0.5).^2/2).*exp(-alfa2*Iz(i)^0.5));
Bz23L(i)=-beta1_2*2/(Iz(i)*alfa1)^2*(1-(1+Iz(i)^0.5*alfa1+(alfa1*Iz(i)^0.5).^2/2).*exp(-
alfa1*Iz(i)^0.5))-beta1_2*2/(Iz(i)*alfa2)^2*(1-
(1+Iz(i)^0.5*alfa2+(alfa2*Iz(i)^0.5).^2/2).*exp(-alfa2*Iz(i)^0.5));
else
Bz13(i)=beta0_1+beta1_1*2*(1-(1+alfa1*Iz(i)^0.5)*exp(-
alfa1*Iz(i)^0.5))./(alfa1*Iz(i)^0.5).^2;
Bz23(i)=beta0_2+beta1_2*2*(1-(1+alfa1*Iz(i)^0.5)*exp(-
alfa1*Iz(i)^0.5))./(alfa1*Iz(i)^0.5).^2;
Bz13L(i)=-beta1_1*2/(Iz(i)*alfa1)^2*(1-(1+Iz(i)^0.5*alfa1+(alfa1*Iz(i)^0.5).^2/2).*exp(-
alfa1*Iz(i)^0.5));
Bz23L(i)=-beta1_2*2/(Iz(i)*alfa1)^2*(1-(1+Iz(i)^0.5*alfa1+(alfa1*Iz(i)^0.5).^2/2).*exp(-
alfa1*Iz(i)^0.5));
end
end

```

```

Z(i)=mz1(i)*z1+mz2(i)*z2+mz3(i)*abs(z3);

LnGamaz1(i)=z1^2*f(i)+mz1(i)*mz3(i)*Bz13L(i)+mz2(i)*mz3(i)*Bz23L(i)+mz3(i)*(2*Bz13(i)+Z(i)*C13)+z
1*(mz1(i)*mz3(i)*C13+mz2(i)*mz3(i)*C23);

LnGamaz2(i)=z2^2*f(i)+mz1(i)*mz3(i)*Bz13L(i)+mz2(i)*mz3(i)*Bz23L(i)+mz3(i)*(2*Bz23(i)+Z(i)*C23)+z
2*(mz1(i)*mz3(i)*C13+mz2(i)*mz3(i)*C23);
Gamaz1(i)=exp(LnGamaz1(i));
Gamaz2(i)=exp(LnGamaz2(i));
termoK=K*(mz1(i)*Gamaz1(i))^z2/(mz2(i)*Gamaz2(i))^z1;
[y1calc(i),fval,exitflag,output] = fzero(@fun2,y10,[],termoK,lambda,z1,z2);
xz1;
y1calc(i);
y10=y1calc(i);

end
figure(1)
hold on
plot (x1,y1, 'o',xz1,y1calc,'-')
hold off
%%
function f=fobj(lambda,y1,ndata,z1,z2,m1,m2,Gam1,Gam2,K)
L12=lambda(1);
L21=lambda(2);
y10=0.001;
for i=1:ndata
    termoK(i)=K*(m1(i)*Gam1(i))^z2/(m2(i)*Gam2(i))^z1;
    [y1calc(i),fval,exitflag,output] = fzero(@fun,y10,[],termoK,L21,L12,z1,z2,i);
    y10=y1calc(i);
end

g=((y1calc-y1')./y1calc).^2
f=sum(g)/(ndata-1)
%%
function f=fun(y1,termoK,L21,L12,z1,z2,i)
y2=1-y1;
Lnf1=-log(y1+y2*L12)+y2*L12/(y1+y2*L12)-y2*L21/(y1*L21+y2);
Lnf2=-log( y1*L21+y2 )-y1*L12/(y1+y2*L12)+y1*L21/(y1*L21+y2);
f1=exp(Lnf1);
f2=exp(Lnf2);

f=(f1*y1)^z2/(f2*y2)^z1-termoK(i);
%%
function f3=fun2(y1,termoK,lambda,z1,z2)
y2=1-y1;
L12=lambda(1);
L21=lambda(2);
Lnf1=-log(y1+y2*L12)+y2*L12/(y1+y2*L12)-y2*L21/(y1*L21+y2);
Lnf2=-log( y1*L21+y2 )-y1*L12/(y1+y2*L12)+y1*L21/(y1*L21+y2);
f1=exp(Lnf1);
f2=exp(Lnf2);
if y1<0
    elseif y1>1
        f3=1000000;
    else
        f3=(f1*y1)^z2/(f2*y2)^z1-termoK;
    end
end

```

Este programa permite otimizar os parâmetros da equação de Wilson para sistemas binários, recorrendo-se ao método de Ioannidis *et al.* para calcular  $K_B^A$ . Utilizou-se o modelo de Pitzer na determinação dos coeficientes de actividade na solução.

```

function Ioannidis_model()
clear all; clc

% Componentes: 1 = contra-íão a ser removido pelo permutador; CARGA z1
%              2 = contra-íão inicialmente no permutador iónico; CARGA z2
%              3 = co-íão; CARGA z3 (tomada como positiva)
%              4 = água
% Fracções iónicas: x1 + x2 = 1 : fracção molares na solução
%                  y1 + y2 = 1 : fracção molares no permutador

```

```

Nioannidis=4;          % n° do ponto exp. de referência de Ioannidis
lambda=[0.6 2];       % Estimativa inicial dos parâmetros de Wilson

%%%%%%%%%% ABERTURA DE FICHEIRO DE DADOS %%%%%%%%%%%
fdat=fopen('DAT_Pabalan_K_Na'); %Abre ficheiro dados

%%%%%%%%%% LEITURA DE DADOS DE FICHEIRO %%%%%%%%%%%
texto=fgets(fdat); %ler primeira linha de texto
ndata=fscanf(fdat,'%d',1);
z1=fscanf(fdat,'%d',1); z2=fscanf(fdat,'%d',1); z3=fscanf(fdat,'%d',1);
T=fscanf(fdat,'%f',1);
Q=fscanf(fdat,'%f',1); %capacidade do permutador
Ctm=fscanf(fdat,'%f',1); %Concentração média da solução (N)
cxy=fscanf(fdat,'%f %f %f',[3 3*ndata]); cxy=cxy';
Ct=cxy(:,1); %conc. total de contra-íões
x1=cxy(:,2); y1=cxy(:,3); %fracções molares do contra-íão 1

%CALCULOS PRELIMINARES
ro=0.9970479;
%Parâmetros da equação de Pitzel
D=10^(1.9460-2.044*10^-3*(T-273.15));
ADH=1400684*(ro/(D*T))^(3/2);
b=1.2;
beta0_1=0.4212*3/4;
beta1_1=2.152*3/4;
beta2_1=0;
C0_1=-0.00064*3/2^(5/2);
C13=C0_1/(2*abs(z1*z3)^0.5);
beta0_2=0.4698*3/4;
beta1_2=2.242*3/4;
beta2_2=0;
C0_2=0.00979*3/2^(5/2);
C23=C0_2/(2*abs(z1*z3)^0.5);

if z1==2 && z2==2
    alfa1=1.4;
    alfa2=12;
else
    alfa1=2;
    alfa2=0;
end

%Calcula de concentrações em outras escalas
x2=1-x1; y2=1-y1;
C1=Ct.*x1; C2=Ct.*x2; C3=(C1*z1+C2*z2)/z3; %conc. molar de co-íão
Ct=C1+C2+C3; %conc. total molar de íões
CCT=ro*1000/18; %conc total molar da solução
C4=CCT-Ct;
xx4=C4/CCT;
m1=C1/ro; m2=C2/ro; m3=C3/ro; %molalidades de 1, 2 e 3 (co-íão)
%%%%%%%%%% SECÇÃO DE CÁLCULO PROPRIAMENTE DITA %%%%%%%%%%%
% Cálculo da Força Iônica Molal
I=0.5*(m1*z1^2+m2*z2^2+m3*z3^2);

% Cálculo dos Coef. Activ. Pitzer
f=-ADH*(I.^0.5./(1+b*I.^0.5)+2/b.*log(1+b*I.^0.5));
if z1==2 && z2==2
    B13=beta0_1+beta1_1*2*(1-(1+alfa1*I.^0.5).*exp(-
        alfa1*I.^0.5))./(alfa1*I.^0.5).^2+beta2_1*2*(1-(1+alfa2*I.^0.5).*exp(-
        alfa2*I.^0.5))./(alfa2*I.^0.5).^2;
    B23=beta0_2+beta1_2*2*(1-(1+alfa1*I.^0.5).*exp(-
        alfa1*I.^0.5))./(alfa1*I.^0.5).^2+beta2_2*2*(1-(1+alfa2*I.^0.5).*exp(-
        alfa2*I.^0.5))./(alfa2*I.^0.5).^2;
    B13L=-beta1_1*2./(I*alfa1)^2*(1-(1+I.^0.5*alfa1+(alfa1*I.^0.5).^2/2).*exp(-alfa1*I.^0.5))-
        beta1_1*2./(I*alfa2)^2*(1-(1+I.^0.5*alfa2+(alfa2*I.^0.5).^2/2).*exp(-alfa2*I.^0.5));
    B23L=-beta1_2*2./(I*alfa1)^2*(1-(1+I.^0.5*alfa1+(alfa1*I.^0.5).^2/2).*exp(-alfa1*I.^0.5))-
        beta1_2*2./(I*alfa2)^2*(1-(1+I.^0.5*alfa2+(alfa2*I.^0.5).^2/2).*exp(-alfa2*I.^0.5));
else
    B13=beta0_1+beta1_1*2*(1-(1+alfa1*I.^0.5).*exp(-alfa1*I.^0.5))./(alfa1*I.^0.5).^2;
    B23=beta0_2+beta1_2*2*(1-(1+alfa1*I.^0.5).*exp(-alfa1*I.^0.5))./(alfa1*I.^0.5).^2;
    B13L=-beta1_1*2./(I*alfa1).^2*(1-(1+I.^0.5*alfa1+(alfa1*I.^0.5).^2/2).*exp(-
        alfa1*I.^0.5));
    B23L=-beta1_2*2./(I*alfa1).^2*(1-(1+I.^0.5*alfa1+(alfa1*I.^0.5).^2/2).*exp(-
        alfa1*I.^0.5));
end
Z=m1*z1+m2*z2+m3*abs(z3);
LnGamal=z1^2.*(f+m1.*m3.*B13L+m2.*m3.*B23L)+m3.*(2*B13+Z.*C13)+z1.*(m1.*m3.*C13+m2.*m3.*C23);
LnGama2=z2^2.*(f+m1.*m3.*B13L+m2.*m3.*B23L)+m3.*(2*B23+Z.*C23)+z2.*(m1.*m3.*C13+m2.*m3.*C23);

```

```

Gamal=exp(LnGamal);
Gama2=exp(LnGama2);

%Cálculo dos Coeficientes de Selectividade dos pontos exp.
for i=1:ndata
    Kc(i)= (y1(i)/m1(i)/Gamal(i))^z2*(m2(i)*Gama2(i)/y2(i))^z1;
end
% plot(y1,log(Kc),'o')

% Cálculo da diferença de Ioannidis: LnKc(Q1)-LnKc(Q2); Q1 = NIoannidis
deltaLnKc=log(Kc(NIoannidis))-log(Kc);

%plot(y1,deltaLnKc,'ob');
% Optimização dos parâmetros de interacção de Wilson para o binário 12
options=optimset('MaxIter',1000,'MaxFunEval',1000,'TolX',1e-6);
[lambda,fval,exitflag,output]=fminsearch(@fobj,lambda,options,y1,y2,ndata,deltaLnKc,z1,z2,NIoannidis)
%Cálculo da constante de equilíbrio para cada ponto individual
%NOTA: teoricamente deveriam ser constantes
L12=lambda(1); L21=lambda(2);
for i=1:ndata
    Lnfl(i)=1-log(y1(i)+y2(i)*L12)+y2(i)*L12/(y1(i)+y2(i)*L12)-y2(i)*L21/(y1(i)*L21+y2(i));
    Lnf2(i)=1-log( y1(i)*L21+y2(i) )-y1(i)*L12/(y1(i)+y2(i)*L12)+y1(i)*L21/(y1(i)*L21+y2(i));
    LnK(i)=log(Kc(i))+z2*Lnfl(i)-z1*Lnf2(i);
end
K=exp(mean(LnK))

%Cálculo de y1 versus x1 usando os parâmetros otimizados de Wilson
y10=0.05;
for i=1:99
    xz1(i)=i/100;
    xz2(i)=1-xz1(i);
    Cz1(i)=Ctm*xz1(i); Cz2(i)=Ctm*xz2(i); Cz3(i)=(Cz1(i)*z1+Cz2(i)*z2)/z3;
    CCT=ro*1000/18; %conc total molar da solução
    Cz4(i)=CCT-Ctm;
    xxz4=Cz4(i)/CCT;
    mz1(i)=Cz1(i)/ro; mz2(i)=Cz2(i)/ro; mz3(i)=Cz3(i)/ro; %molalidades de 1, 2 e 3 (co-ião)
    Iz(i)=0.5*(mz1(i)*z1^2+mz2(i)*z2^2+mz3(i)*z3^2);
    f(i)=-ADH*(Iz(i)^0.5)/(1+b*Iz(i)^0.5)+2/b*log(1+b*Iz(i)^0.5));
    if z1==2 && z2==2
        Bz13(i)=beta0_1+beta1_1*(1-(1+alfa1*Iz(i)^0.5)*exp(-
            alfa1*Iz(i)^0.5))/(alfa1*Iz(i)^0.5)^2+beta2_1*(1-(1+alfa2*Iz(i)^0.5)*exp(-
            alfa2*Iz(i)^0.5))/(alfa2*Iz(i)^0.5)^2;
        Bz23(i)=beta0_2+beta1_2*(1-(1+alfa1*Iz(i)^0.5)*exp(-
            alfa1*Iz(i)^0.5))/(alfa1*Iz(i)^0.5)^2+beta2_2*(1-(1+alfa2*Iz(i)^0.5)*exp(-
            alfa2*Iz(i)^0.5))/(alfa2*Iz(i)^0.5)^2;
        Bz13L(i)=-beta1_1*(1-(1+alfa1*Iz(i)^0.5)*exp(-
            alfa1*Iz(i)^0.5))/(alfa1*Iz(i)^0.5)^2+beta2_1*(1-(1+alfa2*Iz(i)^0.5)*exp(-
            alfa2*Iz(i)^0.5))/(alfa2*Iz(i)^0.5)^2;
        Bz23L(i)=-beta1_2*(1-(1+alfa1*Iz(i)^0.5)*exp(-
            alfa1*Iz(i)^0.5))/(alfa1*Iz(i)^0.5)^2+beta2_2*(1-(1+alfa2*Iz(i)^0.5)*exp(-
            alfa2*Iz(i)^0.5))/(alfa2*Iz(i)^0.5)^2;
    else
        z13(i)=beta0_1+beta1_1*(1-(1+alfa1*Iz(i)^0.5)*exp(-
            alfa1*Iz(i)^0.5))/(alfa1*Iz(i)^0.5)^2;
        Bz23(i)=beta0_2+beta1_2*(1-(1+alfa1*Iz(i)^0.5)*exp(-
            alfa1*Iz(i)^0.5))/(alfa1*Iz(i)^0.5)^2;
        Bz13L(i)=-beta1_1*(1-(1+alfa1*Iz(i)^0.5)*exp(-
            alfa1*Iz(i)^0.5))/(alfa1*Iz(i)^0.5)^2+beta2_1*(1-(1+alfa2*Iz(i)^0.5)*exp(-
            alfa2*Iz(i)^0.5))/(alfa2*Iz(i)^0.5)^2;
        Bz23L(i)=-beta1_2*(1-(1+alfa1*Iz(i)^0.5)*exp(-
            alfa1*Iz(i)^0.5))/(alfa1*Iz(i)^0.5)^2+beta2_2*(1-(1+alfa2*Iz(i)^0.5)*exp(-
            alfa2*Iz(i)^0.5))/(alfa2*Iz(i)^0.5)^2;
    end

    Z(i)=mz1(i)*z1+mz2(i)*z2+mz3(i)*abs(z3);

LnGamaz1(i)=z1^2*f(i)+mz1(i)*mz3(i)*Bz13L(i)+mz2(i)*mz3(i)*Bz23L(i)+mz3(i)*(2*Bz13(i)+Z(i)*C13)+z
1*(mz1(i)*mz3(i)*C13+mz2(i)*mz3(i)*C23);

LnGamaz2(i)=z2^2*f(i)+mz1(i)*mz3(i)*Bz13L(i)+mz2(i)*mz3(i)*Bz23L(i)+mz3(i)*(2*Bz23(i)+Z(i)*C23)+z
2*(mz1(i)*mz3(i)*C13+mz2(i)*mz3(i)*C23);
    Gamaz1(i)=exp(LnGamaz1(i));
    Gamaz2(i)=exp(LnGamaz2(i));

    termoK=K*(mz1(i)*Gamaz1(i))^z2/(mz2(i)*Gamaz2(i))^z1;
    [ylcalc(i),fval,exitflag,output] = fzero(@fun,y10,[],termoK,lambda,z1,z2);
    xz1;
    ylcalc(i);
    y10=ylcalc(i);

```



```

end
figure(1)
hold on
plot (xz1,y1calc, '-')
hold off
%%
function f=fun(y1,termoK,lambda,z1,z2)
y2=1-y1;
L12=lambda(1);
L21=lambda(2);
Lnf1=1-log(y1+y2*L12)+y2*L12/(y1+y2*L12)-y2*L21/(y1*L21+y2);
Lnf2=1-log( y1*L21+y2 )-y1*L12/(y1+y2*L12)+y1*L21/(y1*L21+y2);
f1=exp(Lnf1);
f2=exp(Lnf2);
if y1>1
    f=1000000
else
    f=(f1*y1)^z2/(f2*y2)^z1-termoK;
end

%%
function f=fobj(lambda,y1,y2,ndata,deltaLnKc,z1,z2,NIoannidis)
L12=lambda(1);
L21=lambda(2);
for i=1:ndata
    Lnf1(i)=1-log(y1(i)+y2(i)*L12)+y2(i)*L12/(y1(i)+y2(i)*L12)-y2(i)*L21/(y1(i)*L21+y2(i));
    Lnf2(i)=1-log( y1(i)*L21+y2(i))-y1(i)*L12/(y1(i)+y2(i)*L12)+y1(i)*L21/(y1(i)*L21+y2(i));
end

termoLnGamas=z1*Lnf2(NIoannidis)+z2*Lnf1-z1*Lnf2-z2*Lnf1(NIoannidis);
f=norm(termoLnGamas-deltaLnKc)^4;

```

Este programa permite otimizar a constante de equilíbrio,  $K_B^A$ , para sistemas binários, utilizando-se o modelo de Melis *et al.*.

```

function Optim_Melis()
clear all; clc

% Componentes: 1 = contra-íão a ser removido pelo permutador; CARGA z1
%              2 = contra-íão inicialmente no permutador iónico; CARGA z2
%              3 = co-íão; CARGA z3 (tomada como positiva)
%              4 = água
% Fracções iónicas: x1 + x2 = 1 : fracção molares na solução
%                   y1 + y2 = 1 : fracção molares no permutador
%
% Este modelo considera que todo o desvio ao comportamento ideal se
% concentra na heterogeneidade da resina, enquanto a solução e a fase
% sólida assumem comportamento ideal. A heterogeneidade dos grupos
% funcionais da resina resulta em diferentes energias de adsorção e
% consecutivamente em constantes de equilíbrio diferentes.

K=[40 2 0.6]; % Estimativa Inicial para as constantes de Equilíbrio e para o parâmetro P1

%%%%%%%%%% ABERTURA DE FICHEIRO DE DADOS %%%%%%%%%%%
fdat=fopen('DAT_Pabalan_K_Na'); %Abre ficheiro dados

%%%%%%%%%% LEITURA DE DADOS DE FICHEIRO %%%%%%%%%%%
texto=fgets(fdat); %ler primeira linha de texto
ndata=fscanf(fdat,'%d',1);
z1=fscanf(fdat,'%d',1); z2=fscanf(fdat,'%d',1); z3=fscanf(fdat,'%d',1);
T=fscanf(fdat,'%f',1);
Q=fscanf(fdat,'%f',1); %capacidade do permutador
Ctm=fscanf(fdat,'%f',1); %Concentração média da solução (N)
cxy=fscanf(fdat,'%f %f %f',[3 3*ndata]); cxy=cxy';
Ct=cxy(:,1); %conc. total de contra-íões
x1=cxy(:,2); y1=cxy(:,3); %fracções molares do contra-íão 1

%%%%%%%%%% SECÇÃO DE CÁLCULO PROPRIAMENTE DITA %%%%%%%%%%%

% Optimização das constantes de Equilíbrio e do parâmetro P1
options=optimset('MaxIter',10000,'MaxFunEval',10000,'TolX',1e-10);
[K,fval,exitflag,output]=fminsearch(@fobj,K,options,y1,ndata,z1,z2,x1)

```

```

%Obtenção da isotérmica

p1=K(3);
p2=1-p1;
y1A0=0.01;
y1B0=0.01;
for i=1:99
    xz1(i)=i/100;
    xz2(i)=1-xz1(i);
    [y1A(i),fval,exitflag,output] = fzero(@fun,y1A0,[],K,xz2(i),xz1(i),z1,z2);
    y1A0=y1A(i);
    [y1B(i),fval,exitflag,output] = fzero(@fun2,y1B0,[],K,xz2(i),xz1(i),z1,z2);
    y1B0=y1B(i);
    y1calc=p1*abs(y1A)+p2*abs(y1B);
end
figure(1)
hold on
plot (xz1,y1calc,'-')
hold off

%%
function f=fobj(K,y1,ndata,z1,z2,x1)

p1=K(3);
p2=1-p1;
x2=1-x1;
y1A0=0.01;
y1B0=0.01;
for i=1:ndata
    [y1A(i),fval,exitflag,output] = fzero(@fun,y1A0,[],K,x2(i),x1(i),z1,z2);
    y1A(i);
    y1A0=y1A(i);
    [y1B(i),fval,exitflag,output] = fzero(@fun2,y1B0,[],K,x2(i),x1(i),z1,z2);
    y1B(i);
    y1B0=y1B(i);
end
y1calc=p1*y1A+p2*y1B;
g=((y1calc-y1')./y1calc).^2;

if p1>1
    f=10000
else
    f=sum(g)/(ndata-1)
end

%%
function f=fun(y1A,K,x2,x1,z1,z2)
y1A=abs(y1A);
f=y1A+x2/K(1)^(1/z1)*(y1A/x1)^(z2/z1)-1;

%%
function f2=fun2(y1B,K,x2,x1,z1,z2)
y1B=abs(y1B);
f2=y1B+x2/K(2)^(1/z1)*(y1B/x1)^(z2/z1)-1;

```

Este programa permite prever o equilíbrio de permuta iónica multicomponente através dos parâmetros dos pares binários. Utilizou-se o modelo de Debye-Hückel na determinação dos coeficientes de actividade na solução e o modelo de Wilson no permutador.

```

function multicomponente()
clear all; clc

% Componentes: 1 = contra-íão a ser removido pelo permutador; CARGA z1
%              2 = contra-íão ia ser removido pelo permutador; CARGA z2
%              3 = contra-íão inicialmente no permutador iónico; CARGA z3
%              4 = co-íão; CARGA z3 (tomada como positiva)
%              5 = água
% Fracções iónicas: x1 + x2 + x3 = 1 : fracção molares na solução
%                  y1 + y2 + y3 = 1 : fracção molares no permutador
%1-Ca2+
%2-Mg2+

```

```

%3-Na+
%
%Parâmetros dos binários
lambda=[4.2537 2.9314 0.3411 0.2310 2.0943 0.3578];
%L12=4.2537;
%L13=2.9314;
%L31=0.3411;
%L32=0.2310;
%L23=2.0943;
%L21=0.3578;

K12=3.3064;
K23=7.9353;
K31=11.3197;

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
fdat=fopen('DAT_Shallcross_Ca_Mg_Na'); %Abre ficheiro dados

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
texto=fgets(fdat); %ler primeira linha de texto
ndata=fscanf(fdat,'%d',1);
z1=fscanf(fdat,'%d',1); z2=fscanf(fdat,'%d',1); z3=fscanf(fdat,'%d',1); z4=fscanf(fdat,'%d',1);
T=fscanf(fdat,'%f',1);
Ctm=fscanf(fdat,'%f',1); %Concentração média da solução (N)
cxy=fscanf(fdat,'%f %f %f %f %f %f %f',[7 7*ndata]); cxy=cxy';
Ct=cxy(:,1); %conc. total de contra-íões
x3=cxy(:,2); x2=cxy(:,3); x1=cxy(:,4); %fracções equivalentes
y3=cxy(:,5); y2=cxy(:,6); y1=cxy(:,7);

%Fracções molares
y1=(y1/2)./(y1/2+y2/2+y3);
y2=(y2/2)./(y1/2+y2/2+y3);

%Parâmetros da equação de Debye-Huckel
ro=0.9970479;
aDH=3.04e-10; % m
ADH=4.20416e6*ro^0.5/78.41^1.5/T^1.5; % (kg/mol)^0.5
BDH=5.03045e11*(ro/78.41/T)^0.5; % (kg/mol)^0.5/m
%Cálcula de concentrações em outras escalas
for i=1:ndata

C1(i)=Ctm*x1(i)/z1;
C2(i)=Ctm*x2(i)/z2;
C3(i)=Ctm*(1-x1(i)-x2(i))/z3;
C4(i)=(C1(i)*z1+C2(i)*z2+C3(i)*z3)/z3/z4; %conc. molar de co-íão
Cta(i)=C1(i)+C2(i)+C3(i)+C4(i); %conc. total molar de íões
CCt=ro*1000/18; %conc total molar da solução
C5(i)=CCt-Cta(i);
xx5(i)=C5(i)/CCt;
m1(i)=C1(i)/ro; m2(i)=C2(i)/ro; m3(i)=C3(i)/ro; m4(i)=C4(i)/ro; %molalidades de 1, 2 e 3 (co-íão)

%Cálculo dos coeficientes de actividade na solução
% Cálculo da Força Iónica Molal
I(i)=0.5*(m1(i)*z1^2+m2(i)*z2^2+m3(i)*z3^2+m4(i)*z4^2);

% Cálculo dos Coef. Activ. Debye-Huckel [molais não-simétricos]
% Nota: cálculo inicial em racional; converte a molal com xx4
LnGama1(i)=-ADH*z1^2*I(i)^0.5/(1+aDH*BDH*I(i)^0.5);
LnGama2(i)=-ADH*z2^2*I(i)^0.5/(1+aDH*BDH*I(i)^0.5);
LnGama3(i)=-ADH*z3^2*I(i)^0.5/(1+aDH*BDH*I(i)^0.5);
Gama1(i)=exp(LnGama1(i))*xx5(i);
Gama2(i)=exp(LnGama2(i))*xx5(i);
Gama3(i)=exp(LnGama3(i))*xx5(i);

termoK12(i)=K12*(Gama1(i)*m1(i))^z2/((Gama2(i)*m2(i))^z1);
termoK23(i)=K23*(Gama2(i)*m2(i))^z3/((Gama3(i)*m3(i))^z2);
options=optimset('MaxIter',1000,'MaxFunEval',1000,'TolX',1e-6);
ycalc_ini=[y1(i) y2(i)];
[yx,fval,exitflag,output] = fminsearch(@fun,ycalc_ini,options,termoK12,z1,z2,z3,lambda,termoK23,i);
ylcalc(i,1)=yx(1)
ylcalc(i,2)=yx(2)
ylcalc_ini=[yx(1) yx(2)];
end

```

```

y1calceq=y1calc(:,1)*z1./(y1calc(:,1)*z1+z2*y1calc(:,2)+z3*(1-y1calc(:,1)-y1calc(:,2)));
y2calceq=y1calc(:,2)*z2./(y1calc(:,1)*z1+z2*y1calc(:,2)+z3*(1-y1calc(:,1)-y1calc(:,2)));

figure(1)
hold on
plot(y2,y2calceq,'o',y1,y1calceq,'o')
hold off
% grid on

%%
function f=fun(ycalc,termoK12,z1,z2,z3,lambda,termoK23,i)
y1=ycalc(1);
y2=ycalc(2);
if y1>1
    f=100000;
elseif y2>1
    f=100000;
elseif y1<0.0001
    f=100000;
elseif y2<0.0001
    f=100000;
else
    L12=lambda(1);
    L13=lambda(2);
    L31=lambda(3);
    L32=lambda(4);
    L23=lambda(5);
    L21=lambda(6);
    y3=1-y1-y2;
    Lnf1=1-log(y1+y2*L12+y3*L13)-
    (y1/(y1+y2*L12+y3*L13)+y2*L21/(y1*L21+y2+y3*L23)+y3*L31/(y1*L31+y2*L32+y3));
    Lnf2=1-log(y1*L21+y2+y3*L23)-
    (y1*L12/(y1+y2*L12+y3*L13)+y2/(y1*L21+y2+y3*L23)+y3*L32/(y1*L31+y2*L32+y3));
    Lnf3=1-log(y1*L31+y2*L32+y3)-
    (y1*L13/(y1+y2*L12+y3*L13)+y2*L23/(y1*L21+y2+y3*L23)+y3/(y1*L31+y2*L32+y3));
    f1=exp(Lnf1);
    f3=exp(Lnf3);
    f2=exp(Lnf2);
    f4=(f1*y1)^z2/(f2*y2)^z1-termoK12(i);
    f5=(f2*y2)^z3/(f3*y3)^z2-termoK23(i);
    f=abs(f4)+abs(f5)
end

```

